

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров, (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1 9 6 1

ТОМ 136, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

| | |
|--|-----|
| Л. А. Айзенберг. Пространства функций, аналитических в (p, q) -круговых областях | 521 |
| А. Д. Алексеев. Об особом интегральном уравнении на контуре из класса R | 525 |
| Э. А. Асадуллин. О признаках сходимости кратных рядов с положительными членами | 529 |
| Н. Д. Введенская. Пример неединственности обобщенного решения квазилинейной системы уравнений | 532 |
| Е. Б. Вул. О единственности представления некоторых классов положительно определенных обобщенных функций | 534 |
| В. П. Ильин и В. А. Солонников. О некоторых свойствах дифференцируемых функций многих переменных | 538 |
| М. К. Керимов. К теории разрывных вариационных задач с подвижными концами в пространстве | 542 |
| С. И. Похожаев. Аналог метода Шмидта для нелинейного уравнения | 546 |
| Я. Г. Синай. Геодезические потоки на компактных поверхностях отрицательной кривизны | 549 |
| Б. А. Субботовская. О реализации линейных функций формулами в базисе $\sqrt{\&}$ | 553 |
| И. А. Чегис. Теорема типа Фрагмена — Линделефа для гармонических функций в прямоугольном цилиндре | 556 |

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

| | |
|--|-----|
| Э. И. Нечипорук. О сложности суперпозиций в базисах, содержащих нетривиальные линейные формулы с нулевыми весами | 560 |
|--|-----|

ГИДРОМЕХАНИКА

| | |
|--|-----|
| В. И. Юдович. Плоские нестационарные движения идеальной несжимаемой жидкости | 564 |
|--|-----|

АСТРОНОМИЯ

| | |
|---|-----|
| М. А. Кашкай, Т. А. Исмаил-Заде и В. И. Алиев. Магнитные свойства Ярдымлинского железного метеорита | 568 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| В. В. Соболев. Диффузия излучения в среде с зеркально отражающей границей | 571 |
|---|-----|

ФИЗИКА

| | |
|--|-----|
| Л. В. Киренский и В. А. Буравихин. О полярности границ доменов в тонких ферромагнитных пленках | 575 |
| Л. Л. Крушинский и П. П. Шорыгин. Учет колебательной структуры уровней электронного возбуждения молекул в квантовой теории рассеяния света | 577 |
| Н. А. Перфилов, З. И. Соловьева, Р. А. Филон и Г. И. Хлебников. О тройном спонтанном делении юрия-242 | 581 |

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

| | |
|--|-----|
| В. Т. Борисов. Кристаллизация бинарного сплава при сохранении устойчивости | 583 |
|--|-----|

ГЕОФИЗИКА

| | |
|---|-----|
| А. Ф. Изотова, Т. А. Огнева и Н. П. Смирнова. Профиль ветра в приводном слое над Ладожским озером | 587 |
|---|-----|

ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин и Г. К. Василевская. Гидрирование карбонилсодержащих производных фурана. Превращение 2-алкил-5-ацилфуранов в 2,6-диалкилтетрагидропираны | 591 |
| А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. И. Плотникова. Стереонаправленные синтезы на основе диацетиленов и изомерные превращения 1,4-бис-(арилтио)-бутадиенов-1,3 и их дисульфонов | 595 |
| А. К. Зефирова и А. Е. Шилов. Кинетика и механизм взаимодействия алкилов алюминия с галогенидами титана | 599 |
| Ю. А. Золотов и И. П. Алимарин. О некоторых вопросах теории экстракции внутрикомплексных соединений | 603 |
| А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Г. Л. Авоян и М. А. Давыдова. Исследование стерических взаимодействий в некоторых галоидпроизводных нафталина | 607 |
| И. Л. Кнунянц, Ли Чжи-юань и В. В. Шокина. Механизм присоединения хлористого йода к хлортрифторэтилену | 610 |
| Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и А. Ф. Бочков. Синтез К-строфантина-β | 613 |
| И. Ф. Макаревич, М. Я. Тропп и Д. Г. Колесников. Химическое изучение нового сердечного гликозида желтушника левкойного (<i>Erysimum cheiranthoides</i> L.) | 617 |
| Н. С. Николаев и В. Ф. Суховерхов. Новые комплексные соединения гексафторидов молибдена, вольфрама, урана с фторидами цезия и аммония | 621 |
| А. А. Пономаренко. Исследование кинетики реакции прямого замещения нитрогруппы хлором в нитробензоле и м-хлорнитробензоле при действии на них четыреххлористого углерода | 624 |
| Г. А. Разуваев, Л. М. Терман и Г. Г. Петухов. Исследование механизма термического разложения перкарбонатов в растворе | 628 |
| О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая. Электрофильное замещение у насыщенного атома углерода. Влияние среды на механизм протекания реакции изотопного обмена этилового эфира α-броммеркурифенилуксусной кислоты с бромной ртутью, меченной Hg^{203} | 631 |
| А. П. Симонов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков. Изучение строения алколюлатов лития методом инфракрасных спектров поглощения. Связь $O - Li \dots O_2$ | 634 |
| Т. А. Щеголева и Е. М. Белявская. Борорганические соединения. Синтез и некоторые свойства три-(этилмеркапто)-диборана | 638 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|-----|
| Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев и Л. Г. Болховитинов. К теории возбуждения взрыва ударом | 642 |
| А. И. Мананов, О. А. Есин и Б. М. Лепинских. К строению поверхностного слоя расплавленных ниобатов | 644 |
| М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников и Е. С. Торсуева. Зависимость периода индукции окисления от концентрации антиоксиданта | 647 |

| | |
|--|-----|
| М. М. Павлюченко и Е. А. Продан. О роли химических и кристаллизационных процессов в обратимых топохимических реакциях | 651 |
| О. С. Попова и А. Т. Санжаревский. К вопросу о влиянии катодно восстановленного водорода на свойства металлов | 654 |
| Л. Радич, И. П. Кравчук и Р. Е. Мардаишвили. Термическое разложение некоторых органических соединений в присутствии дейтерия | 657 |
| Н. Н. Сирота и Н. М. Олехнович. О распределении электронной плотности в арсениде индия | 660 |
| Ст. Г. Христов. О роли туннельного эффекта в химических реакциях | 663 |
| С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле и Н. М. Чирков. Кинетика реакции восстановления трифенилкарбинола изопропиловым спиртом в среде водной серной кислоты путем гидридного перехода | 667 |

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| А. Х. Брегер, Ю. С. Рябухин и Ф. А. Махлис. Об эффективном использовании тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в качестве источников γ -излучения в радиационно-химических аппаратах | 671 |
| П. Д. Пятикоп. К исследованию хромита в нагревательном микроскопе | 675 |

ГЕОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| В. И. Баранов и Л. М. Ятайкин. Новая находка верхнеолигоценовой флоры в Западном Казахстане | 678 |
| В. И. Буданов, А. М. Месхи, В. Н. Волков и С. П. Кириллов. Об эпохах гранитоидного магматизма Памира и Дарваза | 680 |
| И. Д. Гофштейн. Карта неотектоники Верхнего Приднестровья | 683 |
| Н. П. Ковалева. Новые данные о видовом составе брахиопод нижнепалеогеновых отложений Крыма (Бахчисарайский район) и Закавказья (Сухумский район). | 686 |
| А. И. Москвитин. Соотношения надпойменных террас Волги и древних трансгрессий Каспия с оледенениями | 689 |
| В. А. Твердохлебов. О крупном валообразном поднятии в восточной части Иркутского амфитеатра | 693 |
| В. Н. Шолпо. Структурные особенности зоны развития полной складчатости Сланцевого Дагестана | 696 |

ПЕТРОГРАФИЯ

| | |
|---|-----|
| В. И. Герасимовский, А. И. Поляков и Я. М. Фейгин. Строение дифференцированного комплекса пород луювритов — фойяитов — уртитов Ловозерского массива | 700 |
|---|-----|

ОКЕАНОЛОГИЯ

| | |
|--|-----|
| В. А. Яшнов. Вертикальное распределение массы зоопланктона тропической области Атлантического океана | 705 |
|--|-----|

ГИСТОЛОГИЯ

| | |
|--|-----|
| И. Г. Михайлова и Е. В. Праздников. Морфологические изменения тканей плаценты белой крысы после локального обмороживания | 709 |
|--|-----|

ГЕНЕТИКА

| | |
|--|-----|
| Н. Н. Зоз. Цитогенетическое и физиологическое действие этиленimina и гамма-лучей на семена пшеницы | 712 |
|--|-----|

МИКРОБИОЛОГИЯ

| | |
|---|-----|
| З. М. Зайцева, Н. В. Орлова, С. З. Миндлин, С. И. Алиханян, А. С. Хохлов, Б. З. Черчес. Синтез окситетрациклина при совместном культивировании неактивных мутантов <i>Actinomyces rimosus</i> | 714 |
| Е. Н. Кондратьева и В. Э. Успенская. Образование витамина В ₁₂ фотосинтезирующими бактериями | 718 |

БИОФИЗИКА

| | |
|--|-----|
| В. Д. Глезер, И. И. Цуккерман и Т. М. Цыкунова. О зависимости пропускной способности зрения от яркости | 720 |
|--|-----|

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

| | |
|---|-----|
| А. А. Титлянова и В. И. Иванов. Поглощение цезия тремя видами пресноводных растений из растворов различной концентрации | 721 |
| | 515 |

| | |
|---|-----|
| В. Е. Соколова, О. Н. Савельева и Г. А. Соловьева. О токсичности кофейной и хинной кислоты по отношению к грибу <i>Phytophthora infestans</i> | 723 |
|---|-----|

ФИЗИОЛОГИЯ

| | |
|--|-----|
| М. А. Аскеров. К анализу механизма повышения резистентности животных к микробам газовой гангрены при травматическом повреждении мышц | 727 |
| И. А. Баранникова. Функциональная морфология гипоталамо-гипофизарной нейросекреторной системы у лососевых на разных этапах жизненного цикла | 730 |
| М. Ф. Васильев. Корреляции между типом нервной системы и сосудистыми рефлексам у детей 2—3-летнего возраста | 734 |
| В. И. Говалло. О стабильности типологических особенностей высшей нервной деятельности детей раннего возраста | 737 |
| Л. В. Павлихина. О возможности использования иммунологических методов исследования в изучении патогенеза вторичного амилоидоза | 741 |
| Г. Н. Сперанский и Ю. М. Пратусевич. Динамика реактивных потенциалов головного мозга у детей при блокаде М-холинореактивных систем центральных синапсов мозгового ствола | 745 |
| В. Н. Черниговский, Р. А. Дуринян и С. М. Зарайская. Некоторые данные к анализу вызванных потенциалов | 749 |

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

| | |
|---|-----|
| L. A. Aizenberg. The spaces of functions analytic in (p, q) -circular regions | 521 |
| A. D. Alexeev. A singular integral equation on a contour of class R | 525 |
| E. A. Asadullin. Tests for convergence of multiple series with positive terms | 529 |
| N. D. Vvedenskaia. An instance of non-uniqueness of the generalized solution to a quasilinear system of equations | 632 |
| E. B. Vul. Uniqueness of the representation of some classes of positively defined generalized functions | 534 |
| V. P. Il'in, V. A. Solonnikov. Some properties of differentiable functions of many variables | 538 |
| M. K. Kerimov. On the theory of discontinuous variational problems with variable end-points in space | 542 |
| S. I. Pokhozhaev. Analogue of Schmidt's method for non-linear equations | 546 |
| J. G. Sinai. Geodesic fluxes on compact surfaces of negative curvature | 549 |
| B. A. Subbotovskaia. Realization of linear functions by formulas in basis $\vee \& \sim$ | 553 |
| I. A. Chegis. A Fragmen — Lindelöf type of theorem for harmonic functions in a rectangular cylinder | 556 |

CYBERNETICS AND THE REGULATION THEORY

| | |
|---|-----|
| E. I. Nechiporuk. The complexity of superpositions in a basis containing non-trivial linear functions with weights distinct from zero | 560 |
|---|-----|

FLUID MECHANICS

| | |
|---|----|
| V. I. Iudovich. Unsteady two-dimensional motions of an ideal incompressible fluid | 56 |
|---|----|

ASTRONOMY

| | |
|--|-----|
| M. A. Kashkai, T. A. Ismail-Zade, V. I. Aliev. The magnetic properties of the iron meteorite of Iardymly | 568 |
|--|-----|

MATHEMATICAL PHYSICS

| | |
|--|-----|
| V. V. Sobolev. Diffusion of the radiation in a medium whose boundary reflects the rays as a mirror | 571 |
|--|-----|

PHYSICS

| | |
|---|-----|
| L. V. Kirenskii, V. A. Buravikhin. Polarity of the domain boundaries in thin ferromagnetic films | 575 |
| L. L. Krushinskii, P. P. Shorygin. Allowance for the vibratory structure of molecule electron excitation levels in the quantum theory of light scattering | 577 |

- N. A. Perfilov, Z. I. Solovieva, R. A. Filov, G. I. Khlebnikov. Tripple spontaneous division of curie-242 581
- V. T. Borisov. Crystallization of a binary alloy without reduction of its resistance 583

GEOPHYSICS

- A. F. Izotova, T. A. Ogneva, N. P. Smirnova. The wind profile over the lake of Ladoga in the layer adjoining the water surface 587

CHEMISTRY

- I. F. Bel'skii, N. I. Shuikin, G. K. Vasilevskaia. Hydrogenation of carbonyl containing furan derivatives. Conversion of 2-alkyl-5-acylfurans to 2,6-dialkyltetrahydropyran 591
- A. V. Bogdanova, M. F. Shostakovskii, G. I. Plotnikova. Stereo-directed syntheses based on diacetylene, and isomeric transformations of 1,4-bis-(aryltio)-butadienes-1,3 and their disulfones 595
- A. K. Zefirova, A. E. Shilov. The kinetics and mechanism of the interaction of aluminium alkyls with titanium halides 599
- Iu. A. Zolotov, I. P. Alimarin. Some problems in the theory of extraction of intracomplex compounds 603
- A. I. Kitaigorodskii, Iu. T. Struchkov, G. L. Avoian, M. A. Davydova. An investigation of steric interactions in some halogen derivatives of naphthalene 607
- I. L. Kniunians, Li Shi-uan, V. V. Shokina. The mechanism of the addition of iodine chloride to chlorotrifluorethylene 610
- N. K. Kochetkov, A. J. Khorlin, A. F. Bochkov. Synthesis of K-strophanthin- β 613
- I. F. Makarevich, M. J. Tropp, D. G. Kolesnikov. A chemical study of a new cardioglycoside from Erysimum cheiranthoides L. 617
- N. S. Nikolaev, V. F. Sukhoverkhov. New complex compounds formed by hexafluorides of molybdenum, tungsten, uranium with fluorides of cesium and ammonium 621
- A. A. Ponomarenko. The kinetics of a direct replacement of a nitrogroup by chlorine in nitrobenzene and *m*-chloronitrobenzene when acted upon by carbon tetrachloride 624
- G. A. Razuvaev, L. M. Terman, G. G. Petukhov. An investigation of the mechanism underlying the thermal decomposition of percarbonates in solution 628
- O. A. Reutov, V. I. Sokolov, I. P. Beletskiaia. Electrophile substitution in an unsaturated carbon atom. The influence of the medium on the reaction mechanism in the case of isotopic exchange between the ethyl ether of α -homomercurophenylacetic acid and Hg^{203} labelled mercuric bromide 631
- A. P. Simonov, D. N. Shigorin, T. V. Talalaeva, K. A. Kocheshkov. The structure of lithium alcoholates as studied by means of infrared absorption spectra. The lithium bond $O - Li \cdots O$ 634
- T. A. Shchegoleva, E. M. Belavskaia. Organoboron compounds. Production and certain properties of tri-(ethylmercapto)-diborane 638

PHYSICAL CHEMISTRY

- G. T. Afanasiev, V. K. Bobolev, L. G. Bolkhovitinov. A contribution to the theory of impact excitation by explosions 642
- A. I. Manakov, O. A. Esin, B. M. Lepinskikh. On the structure of the surface layer of molten niobates 644
- M. B. Neiman, V. B. Miller, Iu. A. Shliapnikov, E. S. Torsueva. The induction period of oxidation as dependent on the concentration of an antioxidant 647
- M. M. Pavluchenko, E. A. Prodan. The role of chemical and crystallization processes in reversible topochemical reactions 651
- O. S. Popova, A. T. Sanzharovskii. The effects of cathode-reduced hydrogen on the properties of metals, 654
- L. Radich, I. P. Kravchuk, R. E. Mardaleishvili. Thermal decomposition of some organic compounds in the presence of deuterium 657
- N. N. Sirota, N. M. Olekhovich. Electron density distribution in indium arsenide 660
- St. G. Christov. The role of the tunnel effect in chemical reactions 663
- S. G. Entelis, G. V. Eppe, N. M. Chirkov. The kinetics of triphenyl carbinol reduction by isopropyl alcohol in an aqueous sulphuric acid solution by means of hydride transition 667

- A. Kh. Breger, Iu. S. Riabuckin, F. A. Makhlis. On the effective use of spent fuel elements as sources of γ -radiation in chemical radiation apparatus . . . 671
- P. D. Piatikop. An investigation of chromite when heated under a microscope . . . 675

GEOLOGY

- V. I. Baranov, L. M. Iataikin. A recent found of Upper Oligocene flora in West Kazakhstan . . . 678
- V. I. Budanov, A. M. Meskhi, V. N. Volkov, S. P. Kirillov. On the epochs of the granitoid magmatism of the Pamirs and Darvaz . . . 680
- I. D. Gofstein. A map of the neotectonic geology of the territory along the upper reaches of the Dniester . . . 683
- N. P. Kovaleva. Recent data on the specific composition of Brachiopods of the Lower Paleogenic deposits of the Crimea (Bakhchisaray region) and of Transcaucasia (Sukhumi region) . . . 686
- A. I. Moskvitin. Relations between the over-flood plain terraces of Volga, and ancient Caspian transgressions, and glaciations . . . 689
- V. A. Tverdokhlebov. On an important swell-like upheaval in the Eastern part of the Irkutsk amphitheatre . . . 693
- V. N. Sholpo. Structural traits of the development zone of complete folding of slate Daghestan . . . 696

PETROGRAPHY

- V. I. Gerasimovskii, A. I. Poliakov, J. M. Feigin. The structure of the differentiated complex of lojavrite-foyaite-urtite rocks of the Lovozero massif . . . 700

OCEANOLOGY

- V. A. Iashnov. Vertical distribution of the mass of zooplankton throughout the tropical zone of the Atlantic . . . 705

HISTOLOGY

- I. G. Mikhailova, E. V. Prazdnikov. Morphological alterations in placental tissues of a white rat, following local frost injuries . . . 709

GENETICS

- N. N. Zoz. The cytogenetic and physiologic effect of ethylenimine and γ -rays on the seeds of wheat . . . 712

MICROBIOLOGY

- Z. M. Zaitseva, N. V. Orlova, S. Z. Mindlin, S. I. Alikhanian, A. S. Khokhlov, B. Z. Cherches. Synthesis of oxytetracycline occurring in the case of cultivation of inactive mutants of *Actinomyces rimosus* . . . 714
- E. N. Kondratieva, V. E. Uspenskaia. The production of vitamin B₁₂ by photosynthesizing bacteria . . . 718

BIOPHYSICS

- V. D. Gleser, I. I. Zuckerman, T. M. Tsykunova. On the relation of transmissive capacity of vision on brightness . . . 720

PLANT PHYSIOLOGY

- A. A. Tittianova, V. I. Ivanov. Cesium absorption by three species of fresh-water plants from solutions of different concentration . . . 721

PHYTOPATHOLOGY

- V. E. Sokolova, O. N. Savelieva, G. A. Solovieva. The toxic effect of caffeic and quinic acids on the fungus *Phytophthora infestans* . . . 723

M. A. Askerov. A contribution to the analysis of the mechanism of resistivity increase in animals to the causative agents of gas-gangrene, accompanying traumatic muscle injuries 727

I. A. Barannikova. Functional morphology of the hypothalamicl-pituitary neurosecretory system in Salmonidae at different stages of their ife cycle 730

M. F. Vasiliev. The correlation between the type of nervous system and vasal reflexes in babies at the age of 2—3 years 734

V. I. Govallo. On the stability of typological characters in the higher nervous activity of infants 737

L. V. Pavlikhina. On the possibility to apply immunological investigation methods to the study of the pathogenesis of secondary amyloidosis 741

G. N. Speranskii, Iu. M. Pratusovich. Dynamics of encephalic reaction potentials in children in the case of blocking of M-choline-responsive systems of central synapses of their brain stem 745

V. N. Chernigovskii, R. A. Durinian, S. M. Zaiskaia. Certain data contributing to the analysis of induced potentials 749

ПОПРАВКА

В моей статье (В. П. Хавин, «О пространстве ограниченных регулярных функций»), опубликованной в ДАН, т. 131, № 1, 1960 г., имеются неверные утверждения. Следствия 1, 2, 3 к теореме 5 (стр. 42) должны быть заменены следующей формулировкой:

Пусть F имеет конечный обхват. Для того чтобы $B(G)$ было плотно в $A(G)$, необходимо и достаточно, чтобы всякая порция F имела положительную аналитическую емкость. При выполнении этого условия (2) есть норма на $A(F)$, а $\mathcal{H}(F)$ замкнуто в $\mathcal{L}_1(F)$.

В теореме 5 вместо $\varphi \neq 0$ должно быть $\varphi(z) \neq 0, z \in F$.

В. Хавин

Л. А. АЙЗЕНБЕРГ

ПРОСТРАНСТВА ФУНКЦИЙ, АНАЛИТИЧЕСКИХ В (p, q) -КРУГОВЫХ ОБЛАСТЯХ

(Представлено академиком В. С. Смирновым 9 IX 1960)

Пусть Q — ограниченная односвязная область пространства C^n n комплексных переменных. Обозначим через $A(Q)$ и $A(\bar{Q})$ пространства функций, аналитических, соответственно, в области Q и \bar{Q} . Топология в пространствах $A(Q)$ и $A(\bar{Q})$ вводится общеизвестным способом (см., например, ⁽¹⁾). $A(Q)$ является пространством типа F , $A(\bar{Q})$ — пространством (LN^*) ⁽¹⁾. Известно, что односвязные области Q и Q_1 пространства C^n , $n > 1$, вообще говоря, не отображаются псевдоконформно друг на друга ⁽²⁾, гл. VIII). Поэтому вопрос об изоморфизме пространств $A(Q)$ и $A(Q_1)$ (соответственно $A(\bar{Q})$ и $A(\bar{Q}_1)$) не тривиален.

Изоморфизм пространств функций, аналитических в гиперконусе и бицилиндре, был получен фактически еще А. А. Темляковым ⁽³⁾. В работе ⁽⁴⁾ доказан изоморфизм пространств функций, аналитических в ограниченных кратнокруговых областях, содержащих свой центр. Аналогичные результаты, как нам стало известно, были получены С. Ролевицем ⁽¹⁷⁾ и С. Д. Окунем. В настоящей заметке доказывается изоморфизм пространств функций, аналитических в ограниченных кругообразных ⁽⁵⁾, стр. 109) областях, содержащих свой центр. Для простоты изложение ведется для случая двух комплексных переменных.

1. Пусть D — ограниченная (p, q) -круговая область ⁽²⁾, стр. 117) с центром в начале координат пространства C^2 комплексных переменных (w, z) , где p, q — взаимно простые натуральные числа. Будем предполагать, что область D содержит свой центр. Не уменьшая общности, можно считать, что область D является полной ^(2, 5). Потребуем еще, чтобы область $\tilde{D} = \{(e^{i \arg w} |w|^p, e^{i \arg z} |z|^q) : (w, z) \in D\}$ была такой, что длина отрезка луча, соединяющего центр области \tilde{D} с точкой границы, была непрерывной функцией от положения луча.

Обозначим через $d\omega$ элемент объема четырехмерного пространства. Интеграл по области D мы будем, в случае необходимости, понимать как несобственный ⁽²⁾, стр. 119).

Лемма 1. Пусть аналитическая в области D функция $f(w, z)$ представима равномерно сходящимся внутри D рядом полиномов

$$f(w, z) = \sum_{k=0}^{\infty} P_k(w, z),$$

где $P_k(w, z)$ — однородные полиномы степени k относительно $w^{1/p}$, $z^{1/q}$. Для существования интеграла

$$I(f) = \int_D |f(w, z)|^2 d\omega$$

необходимо и достаточно, чтобы сходился ряд

$$\sum_{k=0}^{\infty} \int_D |P_k(\omega, z)|^2 d\omega.$$

Сумма этого ряда равна $I(f)$.

Эта лемма является обобщением известной теоремы А. Картана для круговых областей ⁽⁶⁾. Доказательство аналогично доказательству теоремы А. Картана.

Введем следующие множества: $L(k, p, q) = \{m: \text{существует такое } n, \text{ что } mp + nq = k\}$, $M(p, q) = \{(k, m): m \in L(k, p, q), L(k, p, q) \text{ не пусто}\}$, где m, n, k — целые неотрицательные числа.

Лемма 2. В пространстве $A(D)$ существует базис, состоящий из полиномов относительно ω, z :

$$\{P_{km}(\omega, z)\}_{(k, m) \in M(p, q)},$$

где $P_{km}(\omega, z)$ — однородные полиномы степени k относительно $\omega^{1/p}, z^{1/q}$.

Доказательство. Учитывая, что при $mp + nq \neq m_1p + n_1q$

$$\int_D \omega^m z^n \bar{\omega}^{m_1} \bar{z}^{n_1} d\omega = 0,$$

и ортонормируя при данном k мономы

$$\{\omega^m z^n\}_{mp + nq = k},$$

получаем ортонормальную в области D систему полиномов

$$\{P_{km}(\omega, z)\}_{(k, m) \in M(p, q)}, \quad (1)$$

где $P_{km}(\omega, z)$ — однородные полиномы степени k относительно $\omega^{1/p}, z^{1/q}$. Из леммы 1 и одной теоремы А. Картана ⁽⁶⁾ следует, что система (1) замкнута в пространстве $L^2(D)$ функций, аналитических в области D и суммируемых с квадратом в области D . Поэтому каждая функция из $L^2(D)$ разлагается в равномерно сходящийся внутри области D ряд ⁽²⁾, стр. 123):

$$\sum_{(k, m) \in M(p, q)} a_{km} P_{km}(\omega, z). \quad (2)$$

Положим $D_r = \left\{(\omega, z): \left(\frac{\omega}{r^p}, \frac{z}{r^q}\right) \in D\right\}$, $r > 0$. Легко видеть, что если система (1) ортонормальна в области D , то система полиномов

$$\left\{ \frac{1}{r^{k+p+q}} P_{km}(\omega, z) \right\}_{(k, m) \in M(p, q)}$$

ортонормальна в области D_r .

Пусть $f(\omega, z) \in A(D)$. Так как $f(\omega, z) \in L^2(D_r)$ при всех $r < 1$, то найдутся такие коэффициенты $a_{km}^{(r)}$, что функция $f(\omega, z)$ представима равномерно сходящимся в области D_r рядом

$$f(\omega, z) = \sum_{(k, m) \in M(p, q)} \frac{a_{km}^{(r)}}{r^{k+p+q}} P_{km}(\omega, z).$$

Из единственности разложения $f(\omega, z)$ в кратный степенной ряд в окрестности точки $(0, 0)$ следует, что при любых $p, r < 1$

$$\frac{a_{km}^{(r)}}{r^{k+p+q}} = \frac{a_{km}^{(p)}}{p^{k+p+q}}.$$

Следовательно, функция $f(\omega, z)$ разлагается в равномерно сходящийся ряд внутри области D ряда вида (2). Лемма 2 доказана.

В дальнейшем будем предполагать, что система полиномов (1) является базисом в пространстве $A(D)$. Положим

$$d(D; P_{km}) = \sup_{(\omega, z) \in D} |P_{km}(\omega, z)|.$$

Теорема 1. Для того чтобы ряд

$$\sum_{(k, m) \in M(p, q)} a_{km} P_{km}(\omega, z) \quad (3)$$

равномерно сходилась внутри области D , необходимо и достаточно, чтобы в единичном бицилиндре $E_{1,1} = \{(\omega, z): |\omega| < 1, |z| < 1\}$ сходилась ряд

$$\sum_{m, n=0}^{\infty} a_{km} d(D; P_{km}) \omega^{mp} z^{nq}, \quad (4)$$

где $k = mp + nq$.

Доказательство. Необходимость. Пространство $A(D)$ ядерно (см., например, (7)). Из леммы 2 и теоремы А. С. Дынина — Б. С. Митягина (8, 16) о базисах в ядерных пространствах вытекает, что ряд

$$\sum_{(k, m) \in M(p, q)} |a_{km}| d(D_r; P_{km}) \quad (5)$$

сходится при всех $r < 1$. Отсюда и из равенства

$$d(D_r; P_{km}) = r^k d(D; P_{km})$$

получаем, что ряд (4) сходится в бицилиндре $E_{1,1}$.

Достаточность. Из сходимости ряда (4) в области $E_{1,1}$ следует, что ряд (5) сходится при любом $r < 1$, т. е. ряд (3) сходится в области D «нормально» ((2), стр. 278), а значит, и равномерно.

Следствие 1. Для того чтобы некоторая последовательность $\{a_{km}\}$ обладала свойством последовательности $\{d(D; P_{km})\}$, указанным в теореме 1, необходимо и достаточно, чтобы имело место равенство

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{\frac{d(D; P_{km})}{|a_{km}|}} = 1.$$

Рассмотрим следующую задачу: определить такое наибольшее r , $0 \leq r \leq \infty$, что ряд (3) равномерно сходится внутри области D_r , где D — фиксированная область.

Следствие 2. Наибольшее r , $0 \leq r \leq \infty$, такое, что ряд (3) равномерно сходится внутри области D_r , определяется по формуле (мы считаем, что $\frac{1}{\infty} = 0$, $\frac{1}{0} = \infty$)

$$\frac{1}{r} = \lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{|a_{km}| d(D; P_{km})}.$$

Замечание 1. Теорема 1 для случая гиперконуса $R = \{(\omega, z): |\omega| + |z| < 1\}$ была доказана А. А. Темляковым (3). В случае кратнокруговых областей теорема 1 получена в работе (4). Следствие 2 для случая двойного степенного ряда и области D , являющейся гиперконусом, также указано А. А. Темляковым (3).

2. Введем счетно-нормированное ⁽⁹⁾ пространство $B(D)$ последовательностей

$$a = \{a_{km}\}_{(k, m) \in M(p, q)}$$

с системой норм

$$\|a\|_r = \sum_{(k, m) \in M(p, q)} |a_{km}| d(D; P_{km}) r^k, \quad r < 1.$$

С помощью теоремы 1 и теоремы Банаха (⁽¹⁰⁾, стр. 56) легко получить следующую лемму:

Лемма 3. Пространства $A(D)$ и $B(D)$ изоморфны.

Пусть D и D_1 — области, удовлетворяющие условиям п. 1.

Теорема 2. Пространства $A(D)$ и $A(D_1)$ изоморфны. Пространства $A(\bar{D})$ и $A(\bar{D}_1)$ также изоморфны.

Замечание 2. С помощью полученных результатов можно установить общий вид линейных непрерывных в пространстве $A(D)$ (в пространстве $\bar{A}(D)$) функционалов. Для двоякокруговых областей это сделано в статьях (^{4, 11}).

Замечание 3. Теорема 2 позволяет свести вопросы полноты и базиса в пространствах $A(D)$ к аналогичным вопросам в пространстве $A(E_{1,1})$. Тем самым результаты работ (¹²⁻¹⁵) автоматически распространяются на пространства $A(D)$.

Замечание 4. Все содержание настоящей заметки переносится на случай (p, q) -круговых областей, где p, q — взаимно простые целые числа, $pq > 0$.

Выражаю искреннюю благодарность проф. А. А. Темлякову.

Московский областной педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступило
8 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ж. Себастьян-и-Сильва, Математика, **1**, 60 (1957). ² Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, М., 1948. ³ А. А. Темляков, Матем. сборн., **19** (61), № 1 (1946). ⁴ Л. А. Айзенберг, Б. С. Митягин, Сибирск. матем. журн., **2** (1960). ⁵ С. Бохнер, У. Т. Мартин, Функции многих комплексных переменных, М., 1951. ⁶ Н. Cartan, J. de math. pures et appl., sér. 9, **10**, № 1 (1931). ⁷ Д. А. Райков, УМН, **12**, 5 (77) (1957). ⁸ А. Dupin, B. Mitia gin, Bull. Acad. Polon. Sci., cl. 8, № 8 (1960). ⁹ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Пространства основных и обобщенных функций, М., 1958. ¹⁰ Н. Бурбаки, Топологические векторные пространства, М., 1959. ¹¹ С. Д. Окунь, Тр. Новочеркасск. политехн. инст., **99**, 3 (1959). ¹² Г. С. Литвинчук, М. Г. Хапланов, УМН, **12**, 4 (76) (1957). ¹³ Г. С. Литвинчук, ДАН, **128**, № 1 (1959). ¹⁴ Г. С. Литвинчук, Научн. докл. Высш. школы, сер. физ.-матем., № 2 (1959). ¹⁵ С. А. Еремин, Некоторые вопросы приближения функций многих комплексных переменных, Киев, 1958. ¹⁶ А. С. Дынин, Б. С. Митягин, Тез. докл. V Всесоюзн. конфер. по теории функций, Ереван, 1960. ¹⁷ С. Ролевич, ДАН, **133**, № 1 (1960).

А. Д. АЛЕКСЕЕВ

ОБ ОСОБОМ ИНТЕГРАЛЬНОМ УРАВНЕНИИ НА КОНТУРЕ
ИЗ КЛАССА R

(Представлено академиком П. Я. Кочиной 22 VIII 1960)

Теория особого интегрального уравнения

$$a(t) \varphi(t) + \frac{b(t)}{\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau = f(t) \quad (1)$$

и связанной с ним задачи Римана с краевым условием

$$\Phi^+(t) = G(t) \Phi^-(t) + g(t) \quad (2)$$

на контуре L впервые была разработана (см. ^(1, 2)) при следующих предположениях: 1) контур L есть простая гладкая линия, 2) коэффициенты $a(t)$, $b(t)$, $f(t)$, $G(t)$, $g(t)$ удовлетворяют на L условию Гельдера.

В последующих работах было произведено расширение как класса коэффициентов этих задач ⁽³⁻⁶⁾, так и класса контуров ⁽⁷⁻⁹⁾. В ⁽⁷⁾ контур L состоит из конечного числа кусочно-гладких кривых, а в ^(8, 9) он представляет собой конечную совокупность кривых L_k , для каждой из которых при некотором $m > 0$ верно неравенство $\sigma(t_1, t_2) \leq m |t_1 - t_2|$, в котором t_1 и t_2 — две любые точки кривой L_k , а $\sigma(t_1, t_2)$ — длина наименьшей дуги этой кривой с концами в точках t_1 и t_2 . В ⁽⁹⁾ к L_k предъявляется дополнительное требование, обеспечивающее существование некоторого сингулярного интеграла. При таком определении контура возникают известные трудности, связанные с выяснением того, обладает ли данная конкретная кривая указанными свойствами или нет.

Здесь мы рассматриваем один класс кривых (называемый далее классом R), определенный более простым и естественным образом, и устанавливаем некоторые свойства кривых этого класса, в том числе те, которыми обладают кривые L_k в ^(8, 9). Полученные результаты используются для решения уравнения (1) и задачи (2) на контуре из класса R .

¹⁰. Пусть L есть простая (замкнутая или незамкнутая) спрямляемая кривая, координаты точек которой как функции длины заданы уравнениями $x = x(s)$, $y = y(s)$, $0 \leq s \leq l$, где l — длина кривой L . Известно, что в каждой точке некоторого множества E ($E \subset [0, l]$, $\text{mes } E = l$) существует определенная касательная к L . Пусть кривая L сверх того обладает еще следующими двумя свойствами: 1) в каждой точке ее существуют как левая, так и правая касательные (в каждой концевой точке незамкнутой кривой существует одна из этих касательных); 2) единичный вектор левой (правой) касательной в каждой точке кривой L является пределом слева (справа) единичных векторов касательных в точках множества E . За положительное направление касательной мы принимаем то, которое совпадает с направлением роста дуговой абсциссы s . Класс кривых, обладающих указанными свойствами, назовем классом R . Этому классу принадлежат как все кусочно-гладкие кривые, так и кривые с ограниченным вращением, описанные И. Радоном в работе ⁽¹⁰⁾.

Обозначим через φ_s наименьший из двух неотрицательных углов, которые образуют положительные направления левой и правой касательных в точке s . Точки $s \in [0, l]$, в которых $\varphi_s \neq 0$, являются угловыми точками кривой L . Установим следующее свойство кривых класса R (за отсутствием места здесь и в последующем доказательства не приводятся).

Теорема 1. Пусть $\beta > 0$ — любое наперед взятое число. Тогда множество угловых точек кривой L класса R , в которых $\varphi_s \geq \beta$, конечно.

Следствие. Множество угловых точек кривой класса R разве лишь счетно.

2⁰. Фиксируем некоторое число β_0 в промежутке $0 < \beta < \pi/4$. На основании теоремы 1 кривую L класса R можно разбить на конечное число частей L_i ($i = 1, 2, \dots, n$) так, что в каждой точке s любой из этих частей будет выполняться неравенство $\varphi_s < \beta_0$. Можно доказать, что каждая из частей L_i обладает свойствами, аналогичными тем свойствам гладких дуг, которые отмечены в § 2 (1). А именно, для каждой из кривой L_i существует число R_0 такое, что:

1) Всякая окружность γ с радиусом $\rho \leq R_0$ и с центром в любой точке кривой L_i вырезает из этой кривой единственную разомкнутую дугу ab (a и b — дуговые абсциссы концов дуги $a < b$).

2) Пусть s', s'' — две любые точки дуги ab ; n' и n'' — какие-нибудь касательные к ab в точках s' и s'' соответственно. Обозначим через $\theta(s', s'')$ наименьший из двух неотрицательных углов, образуемых положительными направлениями прямых n' и n'' . Тогда $\theta(s', s'') < \beta_0$.

3) Пусть β_* — произвольный угол, удовлетворяющий условию $\beta_0 < \beta_* \leq \pi/2$, и пусть n_a, n_b — две параллельные прямые, проходящие через a и b и составляющие с какой-либо касательной (левой или правой) в некоторой точке s на ab тупой угол $\beta \geq \beta_*$. Тогда всякая прямая n , параллельная прямым n_a и n_b и находящаяся между ними, пересекать ab ровно в одной точке.

4) Пусть s — некоторая фиксированная точка дуги ab (могущая совпадать с a или b); s — переменная точка этой дуги; $r = r(s_*, s)$ — длина хорды $\overline{s_*s}$. Тогда функция r переменной s монотонно растет на дуге s_*b и монотонно убывает на дуге as_* . Всюду на дуге ab справедливо неравенство $|dr| > m_0 |ds|$, где $m_0 = \cos \beta_0 > 0$.

Теорема 2. Для любой пары точек s', s'' кривой L класса R , не имеющей точек возврата, справедливо неравенство $r(s', s'') > m\sigma(s', s'')$, где $\sigma(s', s'')$ — длина наименьшей дуги кривой L с концами в точках s' и s'' ; $r(s', s'')$ — длина стягивающей ее хорды; m — некоторое число из промежутка $0 < m < 1$.

3⁰. Пусть $\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - z} d\tau$ — интеграл * типа Коши; $\Phi^+(t), \Phi^-(t)$ —

его граничные значения на контуре L соответственно слева и справа по отношению к выбранному положительному обходу вдоль L ; $\varphi(t)$ удовлетворяет на L условию Гельдера. Если L принадлежит классу R , то из теоремы 2 на основании (11) следует гельдеровская непрерывность функций $\Phi^+(t), \Phi^-(t)$ на L , а также справедливость формул

$$\Phi^+(t) = \left[1 - \frac{\alpha(t)}{2\pi}\right] \varphi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau,$$

$$\Phi^-(t) = -\frac{\alpha(t)}{2\pi} \varphi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau,$$

* Здесь и в дальнейшем все интегралы понимаются в смысле Римана.

где интеграл $\int_L \frac{\varphi(\tau)}{\tau - t} d\tau$ понимается в смысле главного значения по Коши;

$\alpha(t)$ — угол кривой L в точке t , определенный как в (1), стр. 436.

Так как кривые класса R обладают свойствами кривых L_h в (9), все результаты этой работы, относящиеся к задаче (2) с гельдеровскими коэффициентами, распространяются на случай контура L из класса R . Условия существования, число и вид решений задачи (2) в этом случае остаются теми же, что и в случае гладкого контура.

Точно так же в случае контура из класса R верны все результаты работ (8, 9), касающиеся уравнения (1). Однако следует заметить, что в (8, 9), задача (1) рассматривается в таких постановках, при которых эквивалентная ей задача вида (2) имеет непрерывные (в смысле Гельдера) коэффициенты. Для этого в работе (8) коэффициент $a(t)$ берется в виде функции некоторого специального вида, а в (9) под решением уравнения (1) понимается функция, которая в бесконечном множестве точек кривой L равенству (1) может не удовлетворять. Мы рассматриваем задачу (1) на контуре из класса R (для простоты ограничиваемся случаем одной простой замкнутой кривой) в иной, более естественной постановке: предполагаем, что $a(t)$, $b(t)$, $f(t)$ удовлетворяют на L условию Гельдера, $a(t) \pm b(t) \neq 0$, $a(t) \neq 0$ на L , а решением уравнения (1) считаем функцию, удовлетворяющую равенству (1) во всех точках L . При такой постановке вопроса решение задачи (1) приобретает существенное своеобразие. Оказывается, что в общем случае рассматриваемое уравнение не имеет непрерывных (в смысле Гельдера) решений. Поэтому решение уравнения (1) мы ищем в более широком классе функций, представимых в виде

$$\varphi(t) = \varphi_1(t) + \xi(t), \quad (3)$$

где $\varphi_1(t)$ удовлетворяет на L условию Гельдера, а функция $\xi(t)$ равна нулю всюду, за исключением разве что угловых точек контура. Для последних при любом заданном $\varepsilon > 0$ неравенство $|\xi(t)| > \varepsilon$ может выполняться лишь в конечном числе точек.

Теорема 3. *Между решениями уравнения (1) вида (3) и исчезающими на бесконечности решениями задачи Римана с краевым условием на L*

$$\Phi^+(t) = \frac{a(t) - b(t)}{a(t) + b(t)} \Phi^-(t) + \frac{f(t)}{a(t) + b(t)} \quad (4)$$

существует взаимно-однозначное соответствие в том смысле, что если (3) есть решение уравнения (1), то функция

$$\Phi(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{\varphi_1(\tau)}{\tau - z} d\tau$$

удовлетворяет краевому условию (4), причем $\Phi(\infty) = 0$; обратно, если $\Phi^\pm(z)$ есть решение задачи (4) такое, что $\Phi^-(\infty) = 0$, то функция

$$\varphi(t) = \varphi_1(t) + \frac{b(t)}{a(t)} \left[1 - \frac{\alpha(t)}{\pi} \right] \varphi_1(t), \quad (5)$$

где $\varphi_1(t) = \Phi^+(t) - \Phi^-(t)$ есть решение уравнения (1), имеющее вид (3).

Из (5) видно, что решение уравнения (1) непрерывно на L в том случае, когда в каждой угловой точке t_k контура выполняется по крайней мере одно из равенств $b(t_k) = 0$ или $\Phi^+(t_k) - \Phi^-(t_k) = 0$. Если индекс κ краевой задачи (4) положителен, то произвольными постоянными, входящими в решение уравнения (1), можно распорядиться так, чтобы в κ заданных угловых точках это решение было непрерывным.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Ф. Д. Гахову, под руководством которого выполнялась эта работа.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
11 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, 1946.
² Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, 1958. ³ Б. В. Хведелидзе, Тр. Тбилисск. матем. инст., 23 (1956). ⁴ Б. В. Хведелидзе, Сообщ. АН ГрузССР, 21, № 2 (1958).
⁵ В. В. Иванов, ДАН, 121, № 5 (1958). ⁶ И. Б. Симоненко, ДАН, 124, № 2 (1959). ⁷ Д. А. Квеселова, Тр. Тбилисск. матем. инст., 17 (1949). ⁸ Т. Г. Гегелия, Сообщ. АН ГрузССР, 13, № 10 (1952). ⁹ Т. Г. Гегелия, Сообщ. АН ГрузССР, 15, № 2 (1954). ¹⁰ I. Radon, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, 128 (1919). ¹¹ Н. А. Давыдов, ДАН, 64, № 6 (1949).

Э. А. АСАДУЛЛИН

О ПРИЗНАКАХ СХОДИМОСТИ КРАТНЫХ РЯДОВ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ЧЛЕНАМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 2 VIII 1960)

В моей работе ⁽¹⁾ был дан следующий

Признак I. Если для любой системы неотрицательных постоянных

$$c_1, c_2, \dots, c_n, \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n c_i > 0,$$

имеет место неравенство

$$\overline{\lim}_{t \rightarrow \infty} f^{1/t}(c_1 t, c_2 t, \dots, c_n t) = q(c_1, c_2, \dots, c_n) < 1, \quad (2)$$

то ряд

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_n=0}^{\infty} f(m_1, m_2, \dots, m_n) \quad (3)$$

сходится. Если же хотя бы для одной системы (1) имеет место неравенство

$$q(c_1, c_2, \dots, c_n) > 1,$$

то ряд (3) расходится.

Учитывая тот факт, что если $\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+1}}{a_k}$ существует, то он равен $\lim_{k \rightarrow \infty} \sqrt[k]{a_k}$, и используя предыдущий признак, можно получить следующий:

Признак II. Если для любой системы постоянных (1) существует предел

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f[c_1(k+1), c_2(k+1), \dots, c_n(k+1)]}{f(c_1 k, c_2 k, \dots, c_n k)} = q(c_1, c_2, \dots, c_n) < 1, \quad (4)$$

то ряд (3) сходится. Если же хотя бы для одной системы (1) имеет место неравенство

$$q(c_1, c_2, \dots, c_n) > 1, \quad (5)$$

причем последовательность

$$f(c_1 k, c_2 k, \dots, c_n k), \quad k = 1, 2, \dots, \quad (6)$$

монотонно убывает, то ряд расходится.

Этот признак дает возможность обобщить признаки В. Ермакова ⁽²⁾ и Даламбера на случай n -кратных рядов.

Ряд

$$\sum_{m_1, m_2, \dots, m_n=0}^{\infty} F(m_1, m_2, \dots, m_n), \quad (7)$$

где

$$F(m_1, m_2, \dots, m_n) = f[\delta_1(m_1), \delta_2(m_2), \dots, \delta_n(m_n)] \delta'_1(m_1) \dots \delta'_n(m_n), \quad (8)$$

называется конденсированным по отношению к ряду (3).

Пусть функция $\varphi(t)$:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \text{ положительна;} \\ 2) \text{ непрерывно дифференцируема;} \\ 3) \text{ монотонно возрастает, } \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) = \infty, \end{array} \right\} \quad (9)$$

а $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \text{ положительна;} \\ 2) \text{ вдоль любого луча, исходящего из начала координат, моно-} \\ \text{тонно убывает;} \\ 3) \text{ непрерывна вне некоторой } n\text{-мерной сферы с центром в нача-} \\ \text{ле координат.} \end{array} \right\} \quad (10)$$

Тогда имеет место:

Теорема. Если функции $\delta_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) удовлетворяют условиям (9), а функции $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ удовлетворяют условиям (10), то ряд (3) и конденсированный ряд (7) являются сопряженными, т. е. из сходимости одного из них вытекает сходимость другого.

Доказательство проводится путем применения к рядам (3) и (7) интегрального признака Коши ⁽³⁾.

Для однарных рядов эта теорема была доказана Н. В. Бугаевым ⁽⁴⁾, но его формулировка требует уточнения, а именно, требуется, чтобы члены конденсированного ряда также монотонно убывали. В. А. Зморвич ⁽⁵⁾ дал пример однарного ряда, удовлетворяющего условиям теоремы Бугаева, но противоречащего ее заключению.

Для вывода признака Ермакова возьмем систему конденсаторов $\{\delta_i(t)\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$), удовлетворяющих условиям (9), построим конденсированный ряд для ряда (3) и применим признак сходимости II. Имеем

$$q = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f[\delta_1[c_1(k+1)], \delta_2[c_2(k+1)], \dots, \delta_n[c_n(k+1)]] \delta'_1[c_1(k+1)] \dots \delta'_n[c_n(k+1)]}{f[\delta_1(c_1k), \delta_2(c_2k), \dots, \delta_n(c_nk)]}. \quad (11)$$

Введем функции $\varphi_i(x_i)$, удовлетворяющие условиям

$$\delta_i[c_i(k+1)] = \varphi_i[\delta_i(c_ik)] = \varphi_i(x_i), \quad (12)$$

где $x_i = c_ik$ ($i = 1, 2, \dots, n$).

Дифференцируя (12) и подставляя в (11), получим

$$q = \overline{\lim}_{x_1, x_2, \dots, x_n \rightarrow \infty} \frac{f[\varphi_1(x_1), \varphi_2(x_2), \dots, \varphi_n(x_n)] \varphi'_1(x_1) \varphi'_2(x_2) \dots \varphi'_n(x_n)}{f(x_1, x_2, \dots, x_n)}. \quad (13)$$

Отсюда вытекает:

Признак III. Если функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ и соответствующая конденсированная функция $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ удовлетворяют условиям (10), а конденсаторы $\varphi_i(t)$ удовлетворяют условиям (9), то ряд (3) сходится при $q < 1$ и расходится при $q > 1$, где q определяется из (13).

Полагая $\varphi(t) = e^t$, имеем следующий:

Признак IV. Если функции

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \text{ и } f(e^{x_1}, e^{x_2}, \dots, e^{x_n}) e^{x_1+x_2+\dots+x_n}$$

удовлетворяют условиям (10) и

$$q = \overline{\lim}_{x_1, x_2, \dots, x_n \rightarrow \infty} \frac{f(e^{x_1}, e^{x_2}, \dots, e^{x_n}) e^{x_1 + x_2 + \dots + x_n}}{f(x_1, x_2, \dots, x_n)},$$

то ряд (3) сходится при $q < 1$ и расходится при $q > 1$.

Полагая $\varphi(t) = t + 1$, получим:

Признак V. Если функция $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ удовлетворяет условиям (10) и

$$q = \overline{\lim} \frac{f(x_1 + 1, x_2 + 1, \dots, x_n + 1)}{f(x_1, x_2, \dots, x_n)},$$

то ряд (3) при $q < 1$ сходится, при $q > 1$ расходится.

Для одинарных рядов признаки III и IV были получены Ермаковым, но в его формулировке признак не всегда верен — у него нет условия монотонности членов конденсированного ряда. Для одинарного ряда А. Островский⁽⁵⁾ уточнил формулировку признака Ермакова.

Поступило
23 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Асадуллин, Изв. Высш. учебн. завед., Математика, № 4, 21 (1959).
² В. Ермаков, Матем. сборн., 6 (1872). ³ Э. Гурса, Курс матем. анализа, 1, ч. II, изд. 2-е, 1933, стр. 36. ⁴ Н. В. Бугаев, Матем. сборн., 14 (1888). ⁵ А. O s t r o v s k i, Enseign. math., 1, № 4, 224 (1956). ⁶ В. А. Зморевич, Изв. Высш. учебн. завед., Математика, № 2, 106 (1958). ⁷ И. И. Огневский, ДАН, 58, № 9 (1947).

Н. Д. ВВЕДЕНСКАЯ

ПРИМЕР НЕЕДИНСТВЕННОСТИ ОБОБЩЕННОГО РЕШЕНИЯ КВАЗИЛИНЕЙНОЙ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 15 IX 1960)

Для определения понятия обобщенного решения квазилинейных гиперболических систем в них приходится вводить стремящиеся к нулю «вязкие члены» ⁽¹⁾. В работах ^(2, 3) показано, что вид обобщенного решения может зависеть от этих вязких членов.

Ниже приводится пример гиперболической системы двух квазилинейных уравнений, для которой различные обобщенные решения одной и той же задачи Коши получаются из решений параболических систем с одинаковыми вязкими членами. Система имеет вид, предложенный С. К. Годуновым. Пример возник в результате обсуждения с С. К. Годуновым вопросов, связанных с его работой ⁽²⁾. Для ясности мы повторим некоторые из приведенных там утверждений.

Рассмотрим задачу Коши для системы

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial L_u(u, v)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial L_v(u, v)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

с постоянными при $x > 0$ и $x < 0$ начальными условиями $u_0(x), v_0(x)$

$$\begin{aligned} u_0(x) &= u_1, & v_0(x) &= v_1, & x > 0; \\ u_0(x) &= u_2, & v_0(x) &= v_2, & x < 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Обобщенное решение задачи (1), (2) будем искать как предел при $\varepsilon \rightarrow 0$ решений системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial L_u(u_\varepsilon, v_\varepsilon)}{\partial x} &= \varepsilon \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial v_\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial L_v(u_\varepsilon, v_\varepsilon)}{\partial x} &= \varepsilon \frac{\partial^2 v_\varepsilon}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} u_\varepsilon(x, 0) &= u_0^\varepsilon(x), & v_\varepsilon(x, 0) &= v_0^\varepsilon(x); \\ u_0^\varepsilon(\pm \infty) &= u_{1,2}, & v_0^\varepsilon(\pm \infty) &= v_{1,2}; \\ u_0^\varepsilon &\rightarrow u_0, & v_0^\varepsilon &\rightarrow v_0 \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Пусть $L_u(u_1, v_1) = L_u(u_2, v_2)$, $L_v(u_1, v_1) = L_v(u_2, v_2)$. Найдем стационарные решения задачи (3), (4) вида $u_\varepsilon = u(\xi)$, $v_\varepsilon = v(\xi)$, $\xi = x/\varepsilon$. Для этих решений

$$\frac{dL_u(u, v)}{d\xi} = \frac{d^2 u}{d\xi^2}, \quad \frac{dL_v(u, v)}{d\xi} = \frac{d^2 v}{d\xi^2},$$

и, значит,

$$L_u + c_1 - du/d\xi = 0, \quad L_v + c_2 - dv/d\xi = 0.$$

Чтобы при $\xi \rightarrow \pm \infty$ функции u, v удовлетворяли нужным условиям, точки $A_1 = (u_1, v_1)$, $A_2 = (u_2, v_2)$ должны быть стационарными точками функции

$$\Lambda = L + c_1 u + c_2 v.$$

Легко видеть, что на плоскости (u, v) решение нашей задачи есть траектория, соединяющая точки A_1 и A_2 и идущая ортогонально линиям уровня функции Λ ; вдоль траектории Λ растет с ростом ξ .

Пусть $u_1 = 5$, $u_2 = v_1 = v_2 = 0$,

$$L(u, v) = (u^2 - 2u + v^2 + 1)(u^2 - 6u + v^2 - 3) + 25u,$$

$$\Lambda(u, v) = (u^2 - 2u + v^2 + 1)(u^2 - 6u + v^2 - 3).$$

Картина линий уровня функций Λ представлена на рис. 1. Точки A_1 , A_2 будут стационарными точками функции Λ . Имеются две симметричные относительно оси u траектории, идущие из A_1 в A_2 (заметим, что отрезок оси u между этими точками такой траекторией не является). Ясно, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ функции $u_\varepsilon, v_\varepsilon$, отвечающие этим траекториям, сходятся к одним и тем же функциям $u(x, t) = u_0(x)$, $v(x, t) = v_0(x)$.

Заметим теперь, что задаче (3), (4) удовлетворяют функции, для которых $v_\varepsilon(x, 0) = 0$, $v_\varepsilon = 0$,

$$\frac{\partial u_\varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial L_u(u_\varepsilon, 0)}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial^2 u_\varepsilon}{\partial x^2}. \quad (5)$$

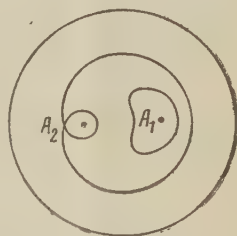


Рис. 1

Как показано в (4), при начальных данных $u_0^\varepsilon(x) \rightarrow u_0(x)$ (в частности, при $u_0^\varepsilon(x) = u_0(x)$) решения уравнения (5) сходятся к функции $u(x, t) = u(x/t)$, не совпадающей с функцией $u_0(x)$.

Обе пары предельных функций являются обобщенными решениями квазилинейной системы (1) и удовлетворяют условию (2).

Имеет ли система (3) единственное решение задачи Коши при разрывных начальных данных вида (2), мы не знаем.

Поступило
9 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, УМН, 14, 2 (1959). ² С. К. Годунов, ДАН, 134, № 6 (1960). ³ В. Ф. Дьяченко, ДАН, 136, № 1 (1961). ⁴ А. С. Калашников, ДАН, 127, № 1 (1959).

Е. Б. ВУЛ

О ЕДИНСТВЕННОСТИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНО-ОПРЕДЕЛЕННЫХ СБОБЩЕННЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 8 VIII 1960)

В работе И. М. Гельфанда и Ся До-шина ⁽¹⁾ рассмотрены вопросы, связанные с представлениями положительно-определенных четных линейных функционалов, заданных над пространствами Z и Z_2^2 основных функций. Ниже некоторые из этих вопросов рассматриваются для других пространств основных функций.

Следуя книге И. М. Гельфанда и Г. Е. Шилова ⁽²⁾, введем пространство W_M^Ω целых функций $\varphi(z) = \varphi(x + iy)$, удовлетворяющих неравенствам

$$|\varphi(x + iy)| \leq c e^{-M(a|x|) + \Omega(b|y|)},$$

где положительные числа a, b и c зависят от функции $\varphi(z)$, а M и Ω — возрастающие функции, имеющие непрерывные возрастающие производные. Обозначим через $\overset{0}{W}_M^\Omega$ подпространство пространства W_M^Ω , состоящее из четных функций. Условия нетривиальности таких пространств исследованы в работах С. Мандельбройта ⁽³⁾ и К. И. Бабенко ⁽⁴⁾.

Рассмотрим над пространством $\overset{0}{W}_M^\Omega$ линейный функционал T , заданный в виде

$$(T, \varphi) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \cos x\lambda \varphi(x) dx d\mu(\lambda) + \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \operatorname{ch} x\lambda \varphi(x) dx d\sigma(\lambda), \quad (1)$$

где меры $\sigma(\lambda)$ и $\mu(\lambda)$ таковы, что

$$\int_0^\infty \left| \int_{-\infty}^\infty \cos x\lambda \varphi(x) dx \right| d\mu(\lambda) < \infty,$$

$$\int_0^\infty \left| \int_{-\infty}^\infty \operatorname{ch} x\lambda \varphi(x) dx \right| d\sigma(\lambda) < \infty$$

для всех функций $\varphi \in \overset{0}{W}_M^\Omega$. Легко видеть, что функционал T удовлетворяет соотношению $T(\varphi * \varphi^*) \geq 0$, где $\varphi \in \overset{0}{W}_M^\Omega$, $\varphi^*(z) = \overline{\varphi(-\bar{z})}$ и является поэтому положительно-определенным. Функционалы такого типа изучались в работе А. Г. Костюченко и Б. С. Митягина ⁽⁵⁾. Нас будет интересовать вопрос о том, когда в разложении (1) меры $\mu(\lambda)$ и $\sigma(\lambda)$ определены единственным образом.

Перейдем к преобразованию Фурье пространства $\overset{0}{W}_M^\Omega$. В ⁽²⁾ показано, что преобразованием Фурье пространства W_M^Ω является пространство

$W_{\Omega_1}^{M_1}$, где Ω_1 — функция, двойственная по Юнгу * к M , а M_1 — функция, двойственная по Юнгу к Ω . Очевидно, что преобразованием Фурье пространства $\overset{0}{W}_M^{\Omega}$ будет пространство $\overset{0}{W}_{\Omega_1}^{M_1}$. Линейный функционал T , заданный над пространством $\overset{0}{W}_M^{\Omega}$ формулой (1), перейдет в линейный функционал T^* над пространством $\overset{0}{W}_{\Omega_1}^{M_1}$, записываемый в виде

$$(T^*, \psi) = \int_0^{\infty} \psi(x) d\mu(x) + \int_0^{\infty} \psi(iy) d\sigma(y), \quad (2)$$

где

$$\int_0^{\infty} |\psi(x)| d\mu(x) < \infty, \quad \int_0^{\infty} |\psi(iy)| d\sigma(y) < \infty.$$

Вопрос единственности представления функционала T в виде (1) свелся тем самым к вопросу единственности представления функционала T^* в виде (2). В предположении, что существует конечный предел $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{xM'_1}{M_1}$, справедливы теоремы 1 и 2.

Теорема 1. Если $\int_1^{\infty} \frac{M_1(x)}{x^3} dx = \infty$, то каждому положительно-определенному функционалу T над пространством $\overset{0}{W}_M^{\Omega}$, заданному в виде (1), отвечают единственные меры $\mu(\lambda)$ и $\sigma(\lambda)$.

Теорема 2. Если $\int_1^{\infty} \frac{M_1(x)}{x^3} < \infty$, то существуют меры $\mu(\lambda) \neq \mu_1(\lambda)$ и $\sigma(\lambda) \neq \sigma_1(\lambda)$ такие, что для любой функции $\psi(z) \in \overset{0}{W}_{\Omega_1}^{M_1}$

$$\int_0^{\infty} \psi(x) d\mu(x) + \int_0^{\infty} \psi(iy) d\sigma(y) = \int_0^{\infty} \psi(x) d\mu_1(x) + \int_0^{\infty} \psi(iy) d\sigma_1(y) \quad (3)$$

и интегралы в (3) абсолютно сходятся.

Доказательство теоремы 1. Достаточно рассматривать только пространства $W_{M_1}^{M_1}$, так как из условия непустоты пространства следует, что $W_{M_1}^{M_1} \in W_{\Omega_1}^{M_1}$ (4). Предположим, что представление функционала T^* в виде (2) неединственно. Тогда существуют такие абсолютно аддитивные функции множеств $\tilde{\mu}$ и $\tilde{\sigma}$, что

$$\int_0^{\infty} \psi(x) d\tilde{\mu}(x) + \int_0^{\infty} \psi(iy) d\tilde{\sigma}(y) = 0, \quad (4)$$

где $\psi(z)$ — любая функция из $W_{M_1}^{M_1}$, а $\tilde{\mu}$ и $\tilde{\sigma}$ имеют ограниченную вариацию на каждом конечном интервале и интеграл в (4) абсолютно сходится. Поставим в соответствие каждой функции $\psi(z) \in \overset{0}{W}_{M_1}^{M_1}$ функцию

* Если $g(x)$ — обратная функция к $\Omega'(x)$, то функция $\int_0^x g(t) dt$ называется двойственной по Юнгу к функции $\Omega(x)$

$\psi_1(z) = \psi(\sqrt{z})$. Тогда для функций $\psi_1(z)$ справедливы неравенства

$$\begin{aligned} |\psi_1(x)| &\leq ce^{-M_1(a\sqrt{x})}, & x > 0; \\ |\psi_1(x)| &\leq c'e^{M_1(b\sqrt{|x|})}, & x < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Из (4) следует, что для любой целой функции $\psi_1(z)$, удовлетворяющей неравенствам (5),

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) dv(x) = 0, \quad (6)$$

где

$$dv(x) = \begin{cases} d\tilde{\mu}(x^2), & x \geq 0; \\ d\tilde{\sigma}(x^2), & x < 0. \end{cases}$$

При этом интеграл в (6) абсолютно сходится для любой функции $\psi_1(x)$, если $\psi_1(z^2) \in \overset{0}{W}_{M_1}^{M_1}$.

Можно показать, что при любом $c > 0$ существует функция $\varphi(z)$ из $\overset{0}{W}_{M_1}^{M_1}$, удовлетворяющая неравенству

$$|\varphi(iy)| > e^{cM_1(|y|)}. \quad (7)$$

Из (6) вытекает тогда, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{cM_1(\sqrt{|y|})} dv(y) < \infty$$

при любом $c > 0$. Положим $dv_1(x) = \psi_1^2(x) dv(x)$, где $\psi_1(z^2) \in \overset{0}{W}_{M_1}^{M_1}$. Если $P(x)$ — многочлен, то $P(x)\psi_1^2(x)$ опять удовлетворяет неравенствам (5) и

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dv_1(x) = 0. \quad (8)$$

Покажем теперь, что из предположения теоремы следует, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dv_1(x) = 0, \quad (9)$$

где $f(x)$ — любая непрерывная финитная функция. Действительно, воспользовавшись теоремой С. Н. Бернштейна (см. обзорную статью (6)), найдем по любому $\varepsilon > 0$ такой полином $P(x)$, что при всех x

$$|P(x) - f(x)| e^{-M_1(\sqrt{|x|})} < \varepsilon.$$

Тогда

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dv_1(x) \right| = \left| \int_{-\infty}^{\infty} (f(x) - P(x)) dv_1(x) \right| \leq \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} e^{M_1(\sqrt{|x|})} dv_1(x) = \varepsilon \cdot \text{const.}$$

Ввиду произвольности ε имеем $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dv_1(x) = 0$. Следовательно, $dv_1 = dv = 0$. Теорема доказана.

Доказательство теоремы 2. Пусть функция $\tilde{M}(x)$ такова, что

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\tilde{M}(x)}{M(x)} = \infty, \quad \int_1^{\infty} \frac{\tilde{M}(x)}{x^3} dx = 2 \int_1^{\infty} \frac{\tilde{M}(\sqrt{x})}{x^2} dx < \infty.$$

В (7) для неубывающей функции \tilde{M} , для которой $\int_1^{\infty} \frac{\tilde{M}(\sqrt{x})}{x^2} dx < \infty$, построена целая функция $F(z)$, принимающая на действительной оси вещественные значения и удовлетворяющая при всех z неравенству

$$|F(z)| \leq ce^{\beta|y| - \tilde{M}(\sqrt{|z|})}, \quad \beta < 0.$$

Рассмотрим функцию $F_1(z) = F(z)e^{i\beta z}$. В верхней полуплоскости она удовлетворяет неравенству

$$|F_1(z)| < ce^{-\tilde{M}(\sqrt{|z|})},$$

и поэтому для любой функции $\psi_1(z)$, $\psi_1(z^2) \in W_{\Omega}^{M_1}$,

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{C_R} \psi(z) F_1(z) dz = 0$$

(где C_R — полуокружность $\text{Im } z \geq 0$, $|z| = R$), откуда следует, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) F_1(x) dx = 0. \quad (10)$$

Проводя аналогичные рассуждения для функции $F_2(z) = F(z)e^{-i\beta z}$ в нижней полуплоскости, мы получим, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) F_2(x) dx = 0.$$

Складывая (10) и (11), имеем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) F(x) \cos \beta x dx = 0.$$

Пусть

$$dv_1 = \max(0, F(x) \cos \beta x) dx,$$

$$dv_2 = \max(0, -F(x) \cos \beta x) dx.$$

Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) dv_1(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x) dv_2(x)$$

и меры $\sigma(x^2)$, $\mu(x^2)$ и $\sigma_1(x^2)$, $\mu_1(x^2)$, построенные по мерам v_1 и v_2 , определяют один и тот же функционал T .

Приношу глубокую благодарность И. М. Гельфанду и М. А. Евграфову за постоянное внимание к работе.

Поступило
2 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Гельфанд, Ся До-шин, УМН, 15, в. 1 (1960). ² И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции, в. 2, М., 1958. ³ S. Mandelbrojt, C. R., 249, 2465 (1959). ⁴ К. И. Бабенко, ДАН, 132, № 6 (1960). ⁵ А. Г. Костюченко, Б. С. Митягин, ДАН, 131, № 1 (1960). ⁶ С. Н. Мергелян, УМН, 11, в. 5, 107 (1956). ⁷ С. Мандельбройт, Математика, Сборн. пер., 2, 3 (1958).

В. П. ИЛЬИН и В. А. СОЛОННИКОВ

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫХ ФУНКЦИЙ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 VII 1960)

В настоящей работе рассматриваются некоторые свойства функций, имеющих различные дифференциальные свойства по разным переменным. Этим вопросам посвящены также работы (1-4).

1. Пусть $f(x_1, \dots, x_n)$ — гладкая функция. Пусть $h > 0$, $\kappa_i (i=1, 2, \dots, n)$ — произвольные положительные числа; $\nu_i, \bar{l}_i, s_i, k_i$ — произвольные неотрицательные целые числа, причем $0 \leq \nu_i \leq \bar{l}_i$. Справедливо тождество:

$$\begin{aligned} D_{x_1}^{\nu_1} D_{x_2}^{\nu_2} \dots D_{x_n}^{\nu_n} f(x) &= \frac{C}{h^r} \int_0^{h^{\kappa_1}} \dots \int_0^{h^{\kappa_n}} f(x_1 + y_1, \dots, x_n + y_n) \times \\ &\times \prod_{j=1}^n \frac{\partial^{\bar{l}_j}}{\partial y_j^{\bar{l}_j}} \left[\frac{y_j^{\bar{l}_j - \nu_j - 1}}{(\bar{l}_j - \nu_j - 1)!} \psi_j(y_j, h^{\kappa_j}) \right] dy_1 \dots dy_n = \\ &= C \sum_{i=1}^n \kappa_i \int_0^h \frac{dv}{v^{1+r}} \int_0^{v^{\kappa_1}} \dots \int_0^{v^{\kappa_n}} \prod_{j=1}^n \frac{\partial^{\bar{l}_j}}{\partial y_j^{\bar{l}_j}} \left[\frac{y_j^{\bar{l}_j - \nu_j - 1}}{(\bar{l}_j - \nu_j - 1)!} \psi_j(y_j, v^{\kappa_j}) \right] dy_1 \dots dy_n \times \\ &\times \int_0^{v^{\kappa_i} - y_i} \left[D_i^{\nu_i} f(x_1 + y_1, \dots, x_i + y_i + t, \dots, x_n + y_n) - \right. \\ &- 2D_i^{\bar{l}_i} f(x_1 + y_1, \dots, x_i + y_i + t/2, \dots, x_n + y_n) + \\ &+ D_i^{\bar{l}_i} f(x_1 + y_1, \dots, x_i + y_i, \dots, x_n + y_n) \left. \right] \left[\gamma_{1i} y_i^{\bar{l}_i + k_i} (v^{\kappa_i} - y_i - t)^{\bar{l}_i + 1 + s_i} + \right. \\ &\left. + \gamma_{2i} y_i^{\bar{l}_i + k_i + 1} (v^{\kappa_i} - y_i - t)^{\bar{l}_i + s_i} \right] dt, \end{aligned}$$

где $C, \gamma_{1i}, \gamma_{2i}$ — некоторые постоянные, $r = \sum_{i=1}^n \kappa_i (\bar{l}_i + \nu_i + k_i + 3)$,

$$\begin{aligned} \psi_j(y_j), v^{\kappa_j} &= (\bar{l}_j - \nu_j) \int_{y_j}^{v^{\kappa_j}} (v^{\kappa_j} - t)^{\bar{l}_j + s_j + 2} t^{k_j + \nu_j} dt + \\ &+ 2y_j \frac{\partial}{\partial y_j} \int_{y_j}^{v^{\kappa_j}} (v^{\kappa_j} - t)^{\bar{l}_j + s_j + 2} t^{k_j + \nu_j} dt + \\ &+ \frac{1}{\bar{l}_j - \nu_j - 1} y_j^2 \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} \int_{y_j}^{v^{\kappa_j}} (v^{\kappa_j} - t)^{\bar{l}_j + s_j + 2} t^{k_j + \nu_j} dt. \end{aligned}$$

Большинство сформулированных ниже результатов получается на основании этого тождества.

2. Пусть D — область пространства E_n , обладающая следующим свойством: в каждой точке $x \in \bar{D}$ можно провести n -мерный прямоугольник, целиком содержащийся в \bar{D} , с вершиной в x и с ребрами, параллельными осям координат и имеющими постоянную длину \mathcal{H}_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Кроме того, предположим, что если точки с координатами $(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n)$ и $(x_1, \dots, x_i + t_i, \dots, x_n)$ принадлежат D , то и $(x_1, \dots, x_i + \theta t_i, \dots, x_n) \in D$, $0 \leq \theta \leq 1$, $t_i \leq \mathcal{H}_i$. Через $\mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)$ обозначим пространство функций, являющееся замыканием множества гладких функций в норме

$$\|f\|_{\mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)} = \|f\|_{L_{p_0}(D)} + \|f\|_{L_{p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)},$$

$$\text{где } \|f\|_{L_{p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)} = \sum_{i=1}^n \left[\int_D dx_1 \dots dx_n \int_{I_i(x)} |D_i^{l_i} f(x_1, \dots, x_i + t, \dots, x_n) - \right. \\ \left. - 2D_i^{l_i} f(x_1, \dots, x_i + \frac{t}{2}, \dots, x_n) + D_i^{l_i} f(x) \right|^{p_i} \frac{dt}{t^{1+p_i \lambda_i}} \Big]^{1/p_i}$$

здесь $I_i(x)$ — множество таких значений t , для которых точка $(x_1, \dots, x_i + t, \dots, x_n) \in D$, если $(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) \in D$; $p_i > 1$, $l_i = \bar{l}_i + \lambda_i$, при этом \bar{l}_i — неотрицательное целое число и $0 < \lambda_i \leq 1$.

Можно показать, что при $\lambda_i < 1$ в определении нормы $L_{p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)$ вме-

сто второй разности от производной $D_i^{l_i} f$ можно поставить первую разность; эта новая норма эквивалентна введенной выше.

Теорема 1. Пусть область D ограниченная и звездная относительно некоторой точки. Если $f(x) \in L_{p_0}(D)$ имеет по переменной x_i обобщенные производные порядка \bar{l}_i , $\|f\|_{\mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)} < \infty$, то $f \in \mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)$, т.е. $f(x)$

может быть аппроксимирована в норме $\mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)$ гладкими функциями.

Теорема 2. Если область D — конечный или бесконечный прямоугольный параллелепипед с ребрами, параллельными осям координат, то функция $f \in \mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}$ может быть продолжена с сохранением дифференциальных свойств и нормы на все E_n (в смысле эквивалентности норм).

Предположим, что $\kappa_i \equiv \frac{1}{l_i} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} + \frac{1}{p_i} \sum_{j=1}^n \frac{1}{l_j} \right) > 0$. Тогда справедливы следующие теоремы:

Теорема 3. Пусть $f \in \mathfrak{W}_{p_0, p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)$. Тогда:

1) Если $\varepsilon_0 = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{p_i l_i} - \sum_{i=1}^n \kappa_i v_i > 0$, то $f(x)$ эквивалентна непрерывной, дифференцируемой в \bar{D} функции и

$$|D_{x_1}^{v_1} D_{x_2}^{v_2} \dots D_{x_n}^{v_n} f| \leq C \left(\|f\|_{L_{p_0}(D)} h^{-\frac{1}{p_0} \sum_{i=1}^n \kappa_i - \sum_{i=1}^n \kappa_i v_i} + \|f\|_{L_{p_1, \dots, p_n}^{l_1, \dots, l_n}(D)} h^{\varepsilon_0} \right).$$

2) Если $\varepsilon_s = 1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n \kappa_j v_j + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s \kappa_j > 0$, $q \geq p_i > 1$ ($i = 0, 1, \dots, n$), то

$$\|D_{x_1}^{v_1} D_{x_2}^{v_2} \dots D_{x_n}^{v_n} f\|_{L_q(D_s)} \leq C \left(\|f\|_{L_{p_0}(D)} h^{\frac{1}{q} \sum_{j=1}^s x_j - \frac{1}{p_0} \sum_{j=1}^n x_j - \sum_{j=1}^n x_j v_j} + \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)} h^{\varepsilon_s} \right).$$

3) Если $q > p_i > 1$ ($i = 0, 1, \dots, n$), $1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n x_j v_j + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s x_j = 0$, то

$$\|D_{x_1}^{v_1} D_{x_2}^{v_2} \dots D_{x_n}^{v_n} f\|_{L_q(D_s)} \leq C \left(\|f\|_{L_{p_0}(D)} h^{\frac{1}{q} \sum_{j=1}^s x_j - \frac{1}{p_0} \sum_{j=1}^n x_j - \sum_{j=1}^n x_j v_j} + \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)} \right).$$

Здесь $h > 0$ — произвольное число, удовлетворяющее условию $h \leq \mathcal{H} \equiv \min_{i=1, \dots, n} \rho_i^{1/\kappa_i}$, D_s — сечение D гиперплоскостью $x_{s+1} = \text{const}, \dots, x_n = \text{const}$.

Теорема 4. Пусть $f \in \mathfrak{B}_{p_0, p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)$. Тогда:

1) Если $\beta_k = \frac{1}{\kappa_k} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n x_j v_j \right) > 0$, $0 \leq \alpha_k \leq \beta_k$, $\alpha_k < m$,

$$|\Delta_{m, k}^H D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f| \leq CH^{\alpha_k} \left(\|f\|_{L_{p_0}(D)} h^{-\frac{1}{p_0} \sum_{j=1}^n x_j - \sum_{j=1}^n x_j v_j - \alpha_k x_k} + \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)} h^{(\beta_k - \alpha_k) x_k} \right).$$

2) Если $\beta_k = \frac{1}{\kappa_k} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n x_j v_j + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s x_j \right) > 0$ ($k = 1, 2, \dots, n$), $q > p_i > 1$ ($i = 0, 1, \dots, n$), $0 < \alpha_k \leq \beta_k$, $\alpha_k < m$, $1 \leq s \leq n$, то

$$\left[\int_{D_s} \dots \int_{I_k(x)} dx_1 \dots dx_s \int_{I_k(x)} \frac{|\Delta_{m, k}^{i/m} D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f(x)|^q dt}{|t|^{1+q\alpha_k}} \right]^{1/q} \leq C \left[\|f\|_{L_{p_0}(D)} h^{-\frac{1}{p_0} \sum_{j=1}^n x_j - \sum_{j=1}^n x_j v_j - \alpha_k x_k + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s x_j} + \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)} h^{(\beta_k - \alpha_k) x_k} \right]$$

Здесь $\Delta_{m, k}^t \Phi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=0}^m (-1)^{m-i} C_m^i \Phi(x_1, \dots, x_k + it, \dots, x_n)$, D_s — сечение D гиперплоскостью $x_{s+1} = \text{const}, \dots, x_n = \text{const}$.

Теоремы 3 и 4 обобщают теоремы вложения, доказанные в (4). Аналогичные теоремы для случая пространств С. Л. Соболева W_p^l доказаны в (1).

Теорема 5. Пусть область D конечна и множество функций ограничено в норме $\mathfrak{B}_{p_0, p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(D)$. Тогда:

1) Если выполнено условие 1) или 2) теоремы 3, то множество $\{D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f\}$ является компактным соответственно в C или $L_q(D_s)$.

2) Если выполнено условие 1) или 2) теоремы 4, причем $\alpha_k < \beta_k$, множество $\{D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f\}$ является компактным соответственно в пространствах $\text{Zig}_{x_1 \dots x_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ * и $\mathfrak{B}_q^{\alpha_1 \dots \alpha_s}(D_s)$.

* Под $\text{Zig}_{x_1 \dots x_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ понимается множество функций, имеющих непрерывные производные $\bar{D}_{x_i}^{\alpha_i} u$, удовлетворяющие условию $|\Delta_{2, i}^h \bar{D}_{x_i}^{\alpha_i} u| \leq Ch^{\varepsilon_i}$, причем $\alpha_i = \bar{\alpha}_i + 0 < \varepsilon_i \leq 1$. Это условие при $\varepsilon_i < 1$, как известно, эквивалентно условию Гельдера.

3. Пусть $D = E_n$; тогда можно определить пространство $L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}$ как замыкание множества гладких финитных функций в норме

$$\|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(E_n)} = \sum_{i=1}^n \left[\int_{E_n} dx \int_0^\infty |\Delta_{2,i}^h D_i^{l_i} f(x)|^{p_i} \frac{dh}{h^{1+p_i l_i}} \right]^{1/p_i}.$$

Теорема 6. Пусть $f \in L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(E_n)$, $\kappa_n = \frac{1}{l_k} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \frac{1}{p_k} \sum_{i=1}^n \frac{1}{l_j} \right) > 0$. Тогда:

1) Если $\beta_k = \frac{1}{\kappa_k} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n \kappa_j v_j \right) > 0$, $m > \beta_k$, то

$$|\Delta_{m,k}^H D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f| \leq CH^{\beta_k} \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(E_n)}.$$

2) Если $\beta_k = \frac{1}{\kappa_k} \left(1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n \kappa_j v_j + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s \kappa_j \right) > 0$, то

$$D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f \in L_q^{\beta_1 \dots \beta_s}(E_s), \quad \|D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f\|_{L_q^{\beta_1 \dots \beta_s}(E_s)} \leq C \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(E_n)}.$$

3) Если $1 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{p_j l_j} - \sum_{j=1}^n \kappa_j v_j + \frac{1}{q} \sum_{j=1}^s \kappa_j = 0$, $q > p_i > 1$, то

$$D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f \in L_q(E_s), \quad \|D_{x_1}^{v_1} \dots D_{x_n}^{v_n} f\|_{L_q(E_s)} \leq C \|f\|_{L_{p_1 \dots p_n}^{l_1 \dots l_n}(E_n)}.$$

Эта теорема — частный случай теоремы 4 и п. 3) теоремы 3, откуда на получается при $h = \infty$. Теоремы 3, 4 и 6 принято называть «прямыми теоремами вложения». Если в п. 2) теоремы 6 $p_1 = \dots = p_n = p$ и $q = p$, то эта часть теоремы может быть обращена. Именно:

Теорема 7. Пусть заданы числа $p > 1$, $l_k > 0$ ($k = 1, 2, \dots, n$), целые числа s, n такие, что $0 < s < n$, и N различных последовательностей неотрицательных целых чисел $v_j^{(i)}$ ($j = s+1, \dots, n$; $i = 1, \dots, N$). Пусть выполняются условия

$$\mu_i = 1 - \sum_{j=s+1}^n \frac{v_j^{(i)}}{l_j} - \frac{1}{p} \sum_{j=s+1}^n \frac{1}{l_j} > 0$$

на гиперплоскости E_s пространства E_n заданы N функций

$$\varphi^{(i)}(x_1 \dots x_s) \in L_p^{\frac{l_1}{\mu_i}, \dots, \frac{l_s}{\mu_i}}(E_s) \quad (i = 1, 2, \dots, N).$$

Тогда существует функция $\Phi(x_1 \dots x_n) \in L_p^{l_1 \dots l_n}(E_n)$ такая, что

$$D_{x_{s+1}}^{v_{s+1}^{(i)}} \dots D_{x_n}^{v_n^{(i)}} \Phi|_{x \in E_s} = \varphi^{(i)}, \quad \|\Phi\|_{L_p^{l_1 \dots l_n}(E_n)} \leq C \sum_{i=1}^N \|\varphi^{(i)}\|_{L_p^{\frac{l_1}{\mu_i}, \dots, \frac{l_s}{\mu_i}}(E_s)}.$$

Отметим, что эта теорема сводится к своему частному случаю $= n - 1$.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
21 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Gagliardo, Rend. Sem. mat. di Padova, 26, 148 (1956). [2] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, 17, № 2, 213 (1959). [3] Л. Н. Слободецкий, Уч. зап. Ленинградск. пед. инст., 193, 54 (1958). [4] О. В. Бесов, ДАН, 126, 6, 1163 (1959). [5] С. В. Успенский, ДАН, 130, № 5, 992 (1960). [6] В. А. Солонников, ДАН, 134, № 2 (1960). [7] В. П. Ильин, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 1, 359 (1959).

М. К. КЕРИМОВ

К ТЕОРИИ РАЗРЫВНЫХ ВАРИАЦИОННЫХ ЗАДАЧ С ПОДВИЖНЫМИ КОНЦАМИ В ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 12 VII 1960)

Теория вариационных задач с экстремалиями, имеющими точки перелома или точки разрыва первого рода, находит много приложений в технике ⁽¹⁾. Настоящая заметка посвящена нахождению необходимых условий минимума для разрывных вариационных задач с подвижными концами в пространстве многих измерений.

В отличие от других типов задач, по существу непрерывных, но имеющих ломанные или разрывные экстремали, здесь сама задача «разрывна». Разрывные задачи возникают при исследовании волновых процессов в средах со скачкообразно изменяющимися свойствами ⁽²⁾. Теория плоских разрывных задач в непараметрическом виде была развита в ⁽³⁾.

1. Пусть $(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \equiv (x, y)$ — точка $(n+1)$ -мерного евклидова пространства E^{n+1} . В E^{n+1} дана область R с границей S . Пусть внутри R расположена некоторая ломаная кривая E_{102} , состоящая из дуг E_{10} и E_{02} . Кривая E_{102} представлена уравнениями

$$y_i = y_i(x) \begin{cases} - \\ + \end{cases} \begin{matrix} y_i(x), & x^1 \leq x \leq x^0, \\ y_i(x), & x^0 \leq x \leq x^2, \end{matrix} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

где $y_i^-(x)$ и $y_i^+(x)$ однозначны и имеют непрерывные первые производные. Пусть E_{102} пересекается соответственно в точках 1, 0, 2 n -мерными многообразиями M^1, M^0, M^2 , причем дуга E_{10} не касательна к M^1 и M^0 в точках 1 и 0, а дуга E_{02} не касательна к M^0 и M^2 в точках 0 и 2. Предположим, что M^1, M^0, M^2 даны уравнениями

$$M^1: \quad x = x^1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \equiv x^1(\alpha), \quad y_i = y_i^1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \equiv y_i^1(\alpha),$$

$$M^0: \quad x = x^0(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \equiv x^0(\beta), \quad y_i = y_i^0(\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \equiv y_i^0(\beta),$$

$$M^2: \quad x = x^2(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \equiv x^2(\gamma), \quad y_i = y_i^2(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n) \equiv y_i^2(\gamma),$$

где α, β, γ пробегает ограниченные и замкнутые множества $T_\alpha, T_\beta, T_\gamma$, а функции $x^1(\alpha), y_i^1(\alpha), x^0(\beta), y_i^0(\beta), x^2(\gamma), y_i^2(\gamma)$ принадлежат классу $C^{(3)}$ для $\alpha \in T_\alpha, \beta \in T_\beta, \gamma \in T_\gamma$ и точкам 1, 0, 2 кривой E_{102} соответствуют значения $\alpha_h = 0, \beta_h = 0, \gamma_h = 0$ ($h = 1, 2, \dots, n$). Пусть M^1, M^0, M^2 не пересекают сами себя и друг друга, а также регулярны для $\alpha \in T_\alpha, \beta \in T_\beta, \gamma \in T_\gamma$; M^1 расположено левее, а M^2 правее M^0 . Через $R^- + S^-$ и $R^+ + S^+$ обозначим левую и правую подобласти, на которые M^0 делит $R + S$, причем S^- и S^+ имеют общую часть вдоль M^0 .

Рассмотрим функцию

$$F(x, y, p) \equiv F(x, y_1, y_2, \dots, y_n, p_1, p_2, \dots, p_n) \begin{cases} F^1(x, y_1, y_2, \dots, y_n, p_1, p_2, \dots, p_n), \\ F^2(x, y_1, y_2, \dots, y_n, p_1, p_2, \dots, p_n), \end{cases}$$

$$F^1 \in C^{(4)} \quad \text{для } (x, y) \in R^- + S^-, \quad -\infty < p < +\infty;$$

$$F^2 \in C^{(4)} \quad \text{для } (x, y) \in R^+ + S^+, \quad -\infty < p < +\infty.$$

Иначе говоря, функция $F(x, y, p)$ принадлежит классу $C^{(4)}$ для всех $(x, y) \in R + S, -\infty < p < +\infty$, за исключением точек многообразия M^0 , в которых она претерпевает разрыв первого рода.

Через G обозначим множество функций $y_i(x)$, удовлетворяющих условиям: а) $y_i(x)$ непрерывны; б) кривые C_{102} , изображаемые этими функциями, лежат внутри R и состоят из конечного числа регулярных дуг; в) каждая кривая C_{102} однократно пересекает многообразие M^1, M^0, M^2 , причем на M^0 она имеет угловую точку.

Формулировка задачи. Дана некоторая кривая $E_{102} \in G$ с угловой точкой O . Требуется найти условия, которым должна удовлетворять E_{102} , чтобы функционал

$$J(y) = \int_{x^1(\alpha)}^{x^0(\beta)} F^1(x, y, y') dx + \int_{x^0(\beta)}^{x^2(\gamma)} F^2(x, y, y') dx, \quad (1)$$

вычисленный вдоль E_{102} , имел относительный минимум в классе допустимых функций G .

2. Необходимое условие I (условие Эйлера). Для того чтобы $E_{102} \in G$ реализовала минимум функционала J , необходимо, чтобы дуги E_{10} и E_{02} удовлетворяли уравнениям Эйлера в интегральной форме.

На дугах E_{10} и E_{02} кривой $E_{102} \in G$, удовлетворяющих условию I, справедливы уравнения Эйлера в дифференциальной форме, а в угловых точках (если они существуют) должны выполняться условия Вейерштрасса — Эрдманна. Если вдоль дуг E_{10} и E_{02} имеет место

$$|F_{y_i y_j}^{k, \cdot}| \neq 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

$k = 1$ соответствует дуге E_{10} , а $k = 2$ — дуге E_{02} , то на E_{10} и E_{02} справедливы также уравнения Эйлера в развернутой форме.

Дуга E_{10} (или E_{02}) из класса $C^{(1)}$, вдоль которой справедливо развернутое уравнение Эйлера, называется экстремальной дугой.

Можно построить однопараметрическое семейство допустимых кривых

$$y_i = y_i(x, a) \begin{cases} \bar{y}_i(x, a), & x^1(a) \leq x \leq x^0(a), \\ + \\ y_i(x, a), & x^0(a) \leq x \leq x^2(a), \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

содержащее кривую E_{102} при $a = 0$, причем функции $\bar{y}_i(x, a)$ и $y_i(x, a)$ удовлетворяют первичным условиям для концов

$$\begin{aligned} x = x^1(a) &\equiv x^1[\alpha(a)], & \bar{y}_i[x^1(a), a] &\equiv y_i^1[\alpha(a)], \\ x = x^0(a) &\equiv x^0[\beta(a)], & \bar{y}_i[x^0(a), a] &\equiv y_i^0[\beta(a)] \equiv y_i^+[x^0(a), a], \\ x = x^2(a) &\equiv x^2[\gamma(a)], & \bar{y}_i[x^2(a), a] &\equiv y_i^2[\gamma(a)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Вдоль кривых (3) функционал J превращается в функцию $J(a)$,

$$J'(0) = 0, \quad (5)$$

если E_{102} реализует минимум функционала J . Из равенства (5) получим условия относительно дифференциалов $d\alpha_k, d\beta_k, d\gamma_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$):

$$(F^1 - \bar{y}_{ix} F_{y_i}^1) dx^1 + F_{y_i}^1 dy_i^1 = 0, \quad (6)$$

$$(F^2 - \overset{+}{y}_{ix} F_{y_i}^2) dx^2 + F_{y_i}^2 dy_i^2 = 0, \quad (7)$$

$$[(F^1 - \overset{-}{y}_{ix} F_{y_i}^1) - (F^2 - \overset{+}{y}_{ix} F_{y_i}^2)] dx^0 + (F_{y_i}^1 - F_{y_i}^2) dy_i^0 = 0. \quad (8)$$

Необходимое условие I'. Для того чтобы кривая $E_{102} \in G$ реализовала минимум функционала J , необходимо, чтобы в точках 1, 2 и 0 выполнялись соответственно первичные условия трансверсальности (6), (7) и первичное условие разрыва (8).

Необходимое условие II (условие Вейерштрасса):

$$\mathcal{G}^k(x, y, y', Y') \geq 0$$

($k=1$ соответствует дуге E_{10} , а $k=2$ — дуге E_{02}).

Необходимое условие III (условие Лежандра):

$$F_{y_i y_i}^{k, k}(x, y, y') \pi_i \pi_j \geq 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, n)$$

($k=1$ соответствует дуге E_{10} , а $k=2$ — дуге E_{02}).

3. Кривая $E_{102} \in G$ с дугами E_{10} и E_{02} из класса $C^{(2)}$, вдоль которых удовлетворяются уравнения Эйлера в развернутой форме, а в точке 0 выполняется первичное условие разрыва, называется ломаной экстремалью функционала J . Если, кроме того, выполняется условие (2), то E_{102} называется неособой ломаной экстремалью.

Кривая E_{102} , реализующая минимум функционала J , является ломаной экстремалью.

Теорема 1. Если: 1) в точке 1 многообразие M^1 , в которой она пересекается с неособой ломаной экстремалью E_{102} , удовлетворяется условие (6); 2) E_{102} в точках 1 и 0 не касается M^1 и M^0 (условие некасательности), то существует n -параметрическое семейство ломаных экстремалей

$$y_i = y_i(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \equiv \begin{cases} \overset{-}{y}_i(x, \alpha), & x^1(\alpha) \leq x \leq x^0(\beta), \\ \overset{+}{y}_i(x, \alpha), & x^0(\beta) \leq x \leq x^2(\gamma), \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

трансверсально пересекающиеся многообразием M^1 в окрестности точки 1 и обладающие свойствами: а) семейство (9) содержит E_{102} при $\alpha = 0$; б) функции $\overset{-}{y}_i(x, \alpha)$, $\overset{+}{y}_i(x, \alpha)$ и их первые и вторые производные по x имеют непрерывные частные производные до второго порядка в точках (x, α) , лежащих в некоторой окрестности соответствующих точек для E_{10} и E_{02} ; в) определитель

$$\Delta(x, \alpha) \begin{cases} \overset{-}{\Delta}(x, \alpha) = |\overset{-}{y}_{i\alpha_k}(x, \alpha)| & \text{для дуги } E_{10}, \\ \overset{+}{\Delta}(x, \alpha) = |\overset{+}{y}_{i\alpha_k}(x, \alpha)| & \text{для дуги } E_{02} \end{cases} \quad (k, i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

тождественно не равен нулю вдоль E_{102} .

Для доказательства нужно сначала построить n -параметрическое семейство экстремалей, трансверсальных к многообразию M^1 (⁽⁴⁾, стр. 90). Далее используя условие разрыва в точке 0, мы можем построить дополнительное семейство, которое вместе с первым образует искомое семейство ломаных экстремалей.

Определение фокальной точки. Точки на ломаной экстремали E_{102} , которые соответствуют нулям определителя $\Delta(x, \alpha)$, будем называть фокальными точками многообразия M^1 на E_{102} , а кратность этого нуля — кратностью фокальной точки. Аналогично определяются фокальные точки для M^2 .

4. Необходимое условие Якоби в терминах фокальных точек мы до- казываем при помощи теоремы об огибающей. Для этого введем в (9)

некоторые функции $\alpha_k(t)$, для которых $\alpha_k(0) = 0$. Тогда мы получим однопараметрическое семейство ломаных экстремалей

$$y_i = y_i[x, \alpha(t)] = y(x, t) \begin{cases} -y_i(x, t), & x^1(t) \leq x \leq x^0(t), \\ +y_i(x, t), & x^0(s) \leq x \leq x^2(t), \end{cases} \quad (11)$$

содержащее E_{102} при $t = 0$ и трансверсально пересекающее многообразие M^1 . Семейство (11) может иметь огибающую D , касающуюся с каждой кривой семейства (11) при $x = x(t)$. Тогда уравнения огибающей запишутся так:

$$x = x(t), \quad y_i[x(t), t] = Y_i(t). \quad (12)$$

Обобщая соответствующую теорему для задач с гладкими экстремальями ((4), стр. 35), можно доказать следующую теорему:

Теорема 2. Пусть точка 3 является фокальной точкой многообразия M^1 на неособой ломаной экстремали E_{102} , причем в точке 3 производная определителя $\Delta(x, \alpha)$ по x отлична от нуля. Тогда существует однопараметрическое семейство ломаных экстремалей (11), трансверсальное к многообразию M^1 , содержащее E_{102} при $t = 0$ и имеющее огибающую D , которая касается E_{102} в точке 3. Функции y_i, y_{ix} и $x(t)$ имеют непрерывные производные в окрестности значений x, t , относящихся к дугам E_{10} и E_{02} .

Функции $\alpha_k(t)$, $\beta_k(t)$, $\gamma_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) определяют на многообразиях M^1 , M^0 , M^2 кривые L^1 , L^0 , L^2 , проходящие, соответственно, через точки 1, 0, 2, причем этим точкам соответствует $t = 0$. Возьмем на L^1 точки 3 и 5, на L^0 — точки 0₁ и 0₂ и на L^2 — точки 4 и 6, которым соответствуют значения $t_1 < t_2$. Если $E_{30,4}$ и $E_{60,6}$ — две ломаные экстремали, соединяющие указанные в индексах точки кривых L^1 , L^0 , L^2 , то можно доказать, что значения интеграла J вдоль этих ломаных экстремалей связаны соотношением

$$J(E_{60,6}) - J(E_{30,4}) = J_2^*(L_{46}^2) - J_1^*(L_{35}^1), \quad (13)$$

где $J_k^* = \int \{F^k dx + (dy_i - y_i' dx) F_{y_i}^k\}$ ($k = 1$ соответствует области R^- , а $k = 2$ — области R^+), являются инвариантными интегралами Гильберта для разрывной вариационной задачи.

Теорема об огибающей для разрывной задачи. Если огибающая D однопараметрического семейства экстремалей (11) имеет ветвь, проектирующуюся назад от ее точки пересечения 6 с экстремалью E_{102} , то для любой точки 4 на D , предшествующей точке 6 и лежащей вблизи нее, кривая $E_{30,4} + D_{46} + E_{62}$ является допустимой и

$$J(E_{30,4} + D_{46} + E_{62}) = J(E_{102}). \quad (14)$$

Необходимое условие IV (условие Якоби). Для того чтобы неособая экстремаль E_{102} , имеющая единственную угловую точку 0, реализовала минимум функционала J , необходимо, чтобы между точками 1 и 2 на E_{102} отсутствовали фокальные точки многообразий M^1 и M^2 .

Это утверждение доказывается при известных ограничениях. Условие Якоби можно доказать без этих ограничений (для плоского случая см. (5)).

Вычислительный центр
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сборн. Исследование оптимальных режимов движения ракет, М., 1959. ² С. Л. Соколов, Тр. Сейсмологич. инст. АН СССР, № 6 (1930). ³ М. К. Керимов, ДАН, 79, № 4 (1951). ⁴ G. A. Bliss, Lectures on the Calculus of Variations, Chicago, 1946. ⁵ М. К. Керимов, ДАН, 79, № 5 (1951).

С. И. ПОХОЖАЕВ

АНАЛОГ МЕТОДА ШМИДТА ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 22 VIII 1960)

Метод Шмидта ⁽¹⁾ позволяет сводить решение линейных интегральных уравнений к решению таких же уравнений с фиксированным вырожденным ядром. Можно предложить некоторый аналог этого метода и для нелинейных уравнений. Тем самым вопросы существования и единственности решения нелинейной задачи сводятся к исследованию некоторой системы конечных уравнений. Возможность применения этого метода связана с получением некоторых априорных оценок.

В настоящей заметке мы покажем это на примере уравнения

$$u(P) = \iint_D K(P, Q) u^2(Q) dQ + \psi(P), \quad (1)$$

возникающего в краевой задаче

$$\Delta u + u^2 = 0, \quad u|_{\Gamma} = f(s), \quad (2)$$

где Γ — граница двумерной ограниченной области D , для которой существует функция Грина $K(P, Q)$ задачи Дирихле. Задача (2) рассматривается в классе функций $C^{(2)}$. На функцию $f(s)$ накладывается единственное условие непрерывности.

Будет доказано, что для данной области D и функции $f(s)$ эта задача сводится к некоторому нелинейному интегральному уравнению с фиксированным вырожденным ядром.

Лемма 1. Пусть дана функция $v(P)$, обладающая непрерывными первыми производными в $D + \Gamma$ и непрерывными вторыми производными в D , которая всюду положительна в D и $v|_{\Gamma} = 0$. Тогда для любого решения $U(P)$ краевой задачи (2) имеет место неравенство

$$\iint_D v(Q) U^2(Q) dQ \leq A_v^2, \quad (3)$$

где

$$A_v = \frac{1}{2} \left[\iint_D \frac{(\Delta v(Q))^2}{v(Q)} dQ \right]^{1/2} + \frac{1}{2} \left[\iint_D \frac{(\Delta v(Q))^2}{v(Q)} dQ - 4 \int_{\Gamma} |fv_v| ds \right]^{1/2}$$

и v_v — производная функции v по внешней нормали v .

Эта оценка получается из формулы Грина для функций $v(P)$ и решения $U(P)$ краевой задачи (2). Оценку (3) можно получить и непосредственно из уравнения (1).

Ясно, что существуют функции $v(P)$, для которых величина A_v конечна. Например, в качестве функции $v(P)$ можно взять первую собственную функцию краевой задачи

$$\Delta \varphi + \lambda \varphi = 0, \quad \varphi|_{\Gamma} = 0. \quad (4)$$

Лемма 2. Для любого решения $U(P)$ интегрального уравнения (1) имеет место оценка

$$\max_D |U(P)| \leq C_v + a, \quad (5)$$

где C_v — положительный корень уравнения:

$$x^3 = B_v (x + a)^2, \\ B_v = A_v^4 \max_D \iint_D \frac{K^3(P, Q)}{v^2(Q)} dQ, \quad a = \max_{\Gamma} |f(s)|.$$

Доказательство. Из интегрального уравнения (1) и оценки (3) следует

$$U(P) - \psi(P) \leq A_v \left[\iint_D \frac{K^2(P, Q) U^2(Q)}{v(Q)} dQ \right]^{1/2}.$$

Теперь, снова используя интегральное уравнение (1), получаем:

$$\max_D (U(P) - \psi(P)) \leq C_v;$$

отсюда следует требуемая оценка (5).

Рассмотрим теперь вопрос об отыскании всех решений краевой задачи (2), что равносильно отысканию всех решений интегрального уравнения (1).

Представим ядро $K(P, Q)$ интегрального уравнения (1) в виде суммы двух ядер:

$$K(P, Q) = M_n(P, Q) + \Gamma_n(P, Q), \quad (6)$$

где

$$M_n(P, Q) = \sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k(P) \varphi_k(Q)}{\lambda_k},$$

и $\varphi_k(P)$, λ_k — собственные функции и собственные значения краевой задачи (4).

Положим

$$\gamma_n = \max_D \iint_D |\Gamma_n(P, Q)| dQ.$$

Теорема. Существуют номер n и нелинейный оператор $P[V(P)]$ такие, что все решения $U(P)$ интегрального уравнения (1) представимы в виде

$$U(P) = V(P) + R[V(P)],$$

где $V(P)$ — решение интегрального уравнения с фиксированным вырожденным ядром $M_n(P, Q)$:

$$V(P) = \iint_D M_n(P, Q) (V(Q) + R[V(Q)])^2 dQ, \quad (7)$$

удовлетворяющее условию

$$\gamma_n \max_D |V(P)| < 1/4. \quad (8)$$

Доказательство. Уравнение (1) равносильно системе уравнений

$$V(P) = \iint_D M_n(P, Q) (V(Q) + W(Q))^2 dQ + \psi(P); \quad (9)$$

$$W(P) = \iint_D \Gamma_n(P, Q) (V(Q) + W(Q))^2 dQ. \quad (10)$$

Рассмотрим отдельно уравнение (10) при фиксированном n . Пусть ана непрерывная функция $V(Q)$, удовлетворяющая условию (8). Тогда равенство (10) имеет непрерывное решение $W(P)$, которое находится методом последовательных приближений Пикара по схеме

$$W(P) = \lim_{k \rightarrow \infty} W_k(P),$$

где

$$W_k(P) = \int_D \Gamma_n(P, Q) (V(Q) + W_{k-1}(Q))^2 dQ \quad (k = 2, 3, \dots), \quad (11)$$

$$W_1(P) = \int_D \Gamma_n(P, Q) V^2(Q) dQ.$$

При этом решение $W(P)$ удовлетворяет неравенству

$$|W(P)| \leq \frac{1}{2\gamma_n} q - b, \quad \text{где } q = 1 - \sqrt{1 - 4b\gamma_n}, \quad b = \max_D |V(P)|.$$

Максимальное отклонение функции $W_k(P)$, получаемой на k -м шаге при решении уравнения (11), от точного решения $W(P)$ не превосходит величины:

$$|W_k(P) - W(P)| \leq \frac{1}{\gamma_n} q^{k-1} \left(\frac{q}{2} - \gamma_n b \right) (q - \gamma_n b) \quad (k = 1, 2, 3, \dots).$$

Следовательно, уравнение (10) при условии (8) допускает представленные решения $W(P)$ через функцию $V(P)$ в виде $W(P) = R[V(P)]$, где оператор $R[V]$ дается формулами

$$R[V(P)] = \lim_{k \rightarrow \infty} R_k[V(P)],$$

$$R_k[V(P)] = \int_D \Gamma_n(P, Q_1) (V(Q_1) + \int_D \Gamma_n(Q_1, Q_2) (V(Q_2) + \dots \\ \dots + \int_D \Gamma_n(Q_{k-1}, Q_k) V^2(Q_k) dQ_k)^2 \dots)^2 dQ_1 \quad (k = 1, 2, \dots).$$

В классе функций $W(P)$, удовлетворяющих условию

$$2\gamma_n \max_D |V(P) + W(P)| < 1, \quad (12)$$

решение уравнения (10) единственно.

Рассмотрим теперь совместно систему уравнений (9), (10). Для любых двух функций $V(P)$ и $W(P)$, удовлетворяющих этой системе, имеют место априорные оценки

$$\max_D |V(P)| \leq M_1, \quad \max_D |V(P) + W(P)| \leq M_2. \quad (13)$$

Например, в силу леммы 2 в качестве M_1 и M_2 можно взять числа

$$M_1 = (C_v + a)^2 \max_D \left[S \int_D K^2(P, Q) dQ_1 \right]^{1/2} + a, \quad M_2 = C_v + a,$$

где S — площадь области D .

В силу априорных оценок (13) утверждение теоремы следует из того, что $\gamma_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$ и справедливо для всякого $n \geq n_0$, где $n_0 = \max\{n_1, n_2\}$, причем n_1 и n_2 выбраны из условий $4\gamma_{n_1} M_1 < 1$, $2\gamma_{n_2} M_2 < 1$.

Следствие. Число решений краевой задачи (2) определяется числом решений уравнения (7), удовлетворяющих условию (8).

Замечание. Оператор $R[V]$ зависит от номера n и $\max_D |R[V(P)]| \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$ для фиксированной функции $V(P)$.

В заключение выражаю глубокую благодарность Л. В. Овсянникову за ценные замечания.

Институт гидродинамики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
18 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. S c h m i d t, Math. Ann., 64, 161 (1907).

Я. Г. СИНАЙ

ГЕОДЕЗИЧЕСКИЕ ПОТОКИ НА КОМПАКТНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 30 VIII 1960)

В работе Э. Хопфа ⁽⁶⁾ доказана эргодичность динамической системы, порожденной геодезическим потоком в пространстве линейных элементов компактной двумерной поверхности отрицательной кривизны. В настоящей работе методами, аналогичными примененным в ⁽⁴⁾, исследуется спектр и характер перемешивания этой динамической системы.

§ 1. Пусть \tilde{L} — внутренность единичного круга плоскости $z = x_1 + ix_2$, снабженная римановой метрикой

$$ds^2 = \lambda^2(x_1, x_2) \frac{dx_1^2 + dx_2^2}{(1 - x_1^2 - x_2^2)^2}. \quad (1)$$

Предположим, что: 1) функция $\lambda(x_1, x_2)$ дифференцируема 10 раз; 2) существуют положительные постоянные $a, b, a \leq b$, такие, что $a \leq \lambda(x_1, x_2) \leq b$; 3) гауссова кривизна $K(x_1, x_2)$, определяемая метрикой (1), отрицательна, и существуют положительные постоянные $c, d, c \geq d$, такие, что $-c \leq K(x_1, x_2) \leq -d$. Геодезические линии поверхности \tilde{L} близки по своим свойствам к прямым плоскости Лобачевского ^(6, 7). Так, имеет смысл понятие геодезической, положительно асимптотической к данной и проходящей через выбранную точку (см., например, ⁽⁶⁾).

Пусть Γ — дискретная подгруппа группы дробно-линейных преобразований плоскости z , переводящих единичный круг в себя. Нас будет интересовать только тот случай, когда Γ обладает компактной фундаментальной областью (в смысле расстояний в плоскости Лобачевского). Если $\lambda(x_1, x_2)$ инвариантна относительно всех $\gamma \in \Gamma$, то идентификация точек, переходящих друг в друга под действием преобразований из Γ , приводит к некоторому компактному двумерному риманову многообразию L отрицательной кривизны.

Рассмотрим пространства \tilde{M}, M , образованные из линейных элементов поверхностей L, \tilde{L} соответственно. В \tilde{M} и M можно определить геодезический поток $\{T^t\}$, т. е. однопараметрическую группу преобразований, где отдельное преобразование T^t состоит в том, что линейный элемент $l \in \tilde{M}$ (или $l \in M$) сдвигается по определяемой им направленной геодезической на расстояние t . В пространствах \tilde{M} и M существуют меры $d\tilde{\mu}$ и $d\mu$, инвариантные относительно потока $\{T^t\}$ ⁽⁶⁾.

§ 2. Орициклы на многообразиях \tilde{L}, L . Орициклами на \tilde{L} будем считать, по аналогии с плоскостью Лобачевского, ортогональные траектории к семейству положительно асимптотических геодезических. Строятся они следующим образом*. Пусть $l \in \tilde{M}$ и $z(t)$ — носитель линейного элемента $T^t l$.

* Впервые, насколько нам известно, орициклы на поверхностях переменной отрицательной кривизны строились в ⁽⁷⁾. Там же указаны некоторые свойства орициклов, о которых идет речь ниже.

Проведем геодезическую окружность R_t с центром в $z(t)$ радиуса t . Границу замыкания совокупности точек R_t , когда t пробегает все значения от 0 до ∞ , назовем орициклом, порожденным линейным элементом l , и будем обозначать через $H(l)$. Если G_1 — положительно асимптотическая геодезическая к геодезической $G(l)$, определенной линейным элементом l , то множество $H(l) \cap G_1$ состоит в точности из одной точки. Если F — подмножество $H(l)$, то совокупность линейных элементов, носители которых принадлежат F , а направления ортогональны к $H(l)$ и определяют геодезические, положительно асимптотические к $G(l)$, будем называть принадлежащим F .

Отметим следующие свойства орициклов:

1. Орицикл $H(l')$, порожденный линейным элементом l' , принадлежащим орициклу $H(l)$, совпадает с $H(l)$. Из этого свойства следует, что орицикл является ортогональной траекторией к семейству положительно асимптотических геодезических.

2. На любой геодезической G_1 , положительно асимптотической к $G(l)$, орициклы $H(l)$ и $H(T^t l)$ вырезают дугу длины t .

3. Геодезическая кривизна орицикла. Для вычисления геодезической кривизны κ орицикла $H(l)$ в точке z нужно провести через z геодезическую G_1 , положительно асимптотическую к $G(l)$, и рассмотреть на G_1 уравнение $\kappa' + \kappa^2 + K = 0$. Ограниченное на всей геодезической G_1 решение этого уравнения существует, единственно и $\kappa(z)$ есть геодезическая кривизна орицикла $H(l)$ в точке z . Функция $\kappa(z)$ удовлетворяет неравенствам $\sqrt{a} \leq \kappa(z) \leq \sqrt{c}$.

4. Орициклы позволяют ввести в пространстве \tilde{M} следующую систему координат. Пусть o — произвольная точка \tilde{L} и $l \in \tilde{M}$. Тогда существует только одна геодезическая G , проходящая через o и положительно асимптотическая к $G(l)$ ⁽⁶⁾. Через φ обозначим угол, который геодезическая G образует с фиксированным направлением в o . Далее введем величину s , равную длине отрезка геодезической G между точкой o и точкой пересечения G с $H(l)$, взятую со знаком плюс, если o лежит внутри $H(l)$, и со знаком минус в другом случае, и величину ρ , равную длине отрезка орицикла $H(l)$ от носителя l до точки $G \cap H(l)$, взятую со знаком плюс, если поворот геодезической G около точки $G \cap H(l)$ для совмещения с носителем l происходит против часовой стрелки, и со знаком минус в противоположном случае. Координаты φ, s, ρ определяют линейный элемент поверхности \tilde{L} единственным образом. Инвариантная мера $d\mu$ запишется в этих координатах следующим образом: $d\mu = f(\varphi, s, \rho) d\varphi ds d\rho$, где $f(\varphi, s, \rho)$ — непрерывная положительная функция. При этом для любого $d > 0$ найдется такая постоянная $\alpha(d)$, что для всех линейных элементов, носители которых удалены от точки o на расстояние, не превосходящее d , $f(\varphi, \rho, s) \geq \alpha(d)$.

5. Легко видеть, что орициклы, построенные по двум линейным элементам l и l' , конгруэнтным друг другу относительно подгруппы Γ , конгруэнтны относительно Γ . Поэтому орициклы можно рассматривать как линии на поверхности L .

§ 3. Исследование, проводимое ниже, основано на понятии динамической системы Колмогорова или, что то же, K -системы ^(1,2,4).

Теорема 1. *Геодезический поток в пространстве M линейных элементов поверхности L является K -системой.*

Доказательство. Пусть $\pi = (l_1, l_2)$ — множество линейных элементов, принадлежащих дуге (z_1, z_2) орицикла $H(l_1)$ (или $H(l_2)$), z_i — носитель $l_i, i = 1, 2$. Под действием преобразования T^t множество π переходит в множество π^t линейных элементов, принадлежащих дуге (z_1^t, z_2^t) орицикла $T^t H(l_1) = H(T^t l_1)$.

Лемма 1. Предел

$$\lim_{z_2 \rightarrow z_1} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \left(\frac{\rho(z_1, z_2)}{\rho(z_1^\tau, z_2^\tau)} - 1 \right),$$

где $\rho(z_1^\tau, z_2^\tau)$ — длины отрезка орицикла $H(T^\tau l)$, существует и равен геодезической кривизне κ орицикла $H(l_1)$ в точке z_1 .

Результат леммы получается с помощью формулы Гаусса — Бонне, примененной к четырехугольнику, ограниченному отрезками орициклов (z_1, z_2) и (z_1^τ, z_2^τ) и геодезическими дугами, соединяющими z_1 с z_1^τ и z_2 с z_2^τ . Из леммы и неравенств (2) следует, что при любом $\tau \leq 0$

$$\exp(-\sqrt{\kappa}\tau) \rho(x_1, x_2) \leq \rho(x_1^\tau, x_2^\tau) \leq \exp(-\sqrt{\kappa}\tau) \rho(x_1, x_2). \quad (3)$$

Пусть теперь R — некоторая фундаментальная область подгруппы Γ , выбранная в виде неевклидова многоугольника с конечным числом сторон и содержащая внутри себя точку o (см. § 2, п. 4). Рассмотрим множество D_0 линейных элементов поверхности L , координаты которых удовлетворяют неравенствам

$$0 \leq \varphi_l \leq 2\pi, \quad -\alpha(1 - \varphi_l) \leq s_l \leq \alpha(1 - \varphi_l), \quad -\beta \leq \rho_T - s_{l_1} \leq \beta.$$

За счет выбора α и β можно добиться, чтобы для каждого $l \in D_0$ и любого нетождественного преобразования $\gamma \in \Gamma$ выполнялось $\gamma l \notin D_0$. Тогда множество D_0 можно считать подмножеством M .

Рассмотрим измеримое разбиение ξ множества D_0 , каждый элемент которого задается фиксированными значениями координат φ и s и состоит из линейных элементов $l \in D_0$, для которых $\varphi_l = \varphi$ и $s_l = s$. Пусть, далее, ξ' — измеримое разбиение пространства M , совпадающее с разбиением ξ на множестве D_0 и вырожденное на множестве $M - D_0$ (т. е. $M - D_0$ есть элемент разбиения ξ'). Положим $\xi^0 = \prod_{t \leq \tau} T^t \xi'$, $\xi = \prod_{|t| \leq \tau} T^t \xi'$, где $\tau > \beta + 2\pi\alpha$.

Лемма 2. Существует инвариантное относительно потока $\{T^t\}$ множество $\Omega \subset M$ меры нуль такое, что два линейных элемента $l_1 \in M - \Omega$ и $l_2 \in M - \Omega$ могут принадлежать одному элементу разбиения ξ^0 только если они принадлежат одному и тому же орициклу.

Доказательство леммы 2 простое и опускается.

Лемма 3. Множество элементов разбиения ξ^0 , состоящих из одной точки, имеет меру нуль. Почти каждый элемент разбиения ξ^0 состоит из линейных элементов $l \in M$, принадлежащих конечному отрезку некоторого орицикла.

Укажем основные моменты доказательства леммы 3. Пусть Ξ_k есть множество линейных элементов разбиения ξ , пересекающихся более чем с одним элементом разбиения $T^{-k\tau}\xi$. На основании (2) и (3) для $\mu(\Xi_k)$ можно получить оценку $\mu(\Xi_k) \leq C_1 \exp(-C_2 K)$, где C_1 и C_2 — положительные постоянные. Поскольку $\sum_k \mu(\Xi_k) < \infty$, то утверждение леммы

вытекает из того, что почти каждый элемент разбиения ξ принадлежит конечному числу множеств Ξ_k .

Лемма 4. Для системы разбиений $\xi^t = T^t \xi^0$ справедливо соотношение

$$\prod_{-\infty}^{\infty} \xi^t = \varepsilon \bmod 0,$$

где ε — разбиение пространства M на отдельные точки.

Доказательство. Легко показать, что существует такое число $\sigma > 0$, что длины отрезков орициклов, составляющих элементы разбиения ξ^0 , не превосходят σ . Тогда на основании леммы 1 длины отрезков ори-

циклов, составляющих элементы разбиения ζ^t , ограничены постоянной $\sigma \exp(-V\bar{d}t)$. Поэтому, если линейные элементы l_1 и l_2 лежат при всех t в одном и том же элементе разбиения ζ^t , то расстояние между их носителями равно нулю и, следовательно, они совпадают. Утверждение леммы следует теперь из теоремы В. А. Рохлина о базисах ⁽³⁾, (стр. 123).

Итак, получена система разбиений ζ^t , $\zeta^t = T^t \zeta^0$, обладающая следующими свойствами: 1) $\zeta^t \geq \zeta^{t_1} \bmod 0$ при $t > t_1$, что следует из построения,

и 2) $\prod_{-\infty}^{\infty} \zeta^t = \varepsilon \bmod 0$ — см. лемму 4. Для окончания доказательства теоремы

остается показать, что $\prod_{-\infty}^{\infty} \zeta^t = \nu \bmod 0$, где ν — тривиальное разбиение,

единственным элементом которого является все пространство.

Следствие. Динамическая система, порожденная геодезическим потоком $\{T^t\}$, имеет счетнократный лебеговский спектр и обладает перемешиванием всех степеней (см. ⁽⁵⁾).

§ 4. С помощью доказанной теоремы можно перенести на рассматриваемый случай основной результат работы ⁽⁸⁾.

Теорема 2. Пусть ограниченная действительная функция f заданная на M , удовлетворяет условиям:

1) существуют такие числа $\alpha > 0$, $\varepsilon > 0$, $\varepsilon_1 > 0$, $C_1 > 0$, $C_2 \geq 0$, что при всех $x > 0$

$$\mu \left\{ l: \sup_{l: \sigma(l_1, l) < x} \left| \int_0^{\alpha} f(T^{\tau} l) d\tau - \int_0^{\alpha} f(T^{\tau} l_1) d\tau \right| > \frac{C_1}{\log^{1+\varepsilon} \sigma} \right\} \leq \frac{C_2}{|\log^{1+\varepsilon_1} x|},$$

где $\sigma(l_1, l)$ — расстояние в римановом пространстве M ;

$$2) D_T(f) = \int_M \left[\int_0^T f(T^t l) dt \right]^2 d\mu \sim cT, \text{ где } c > 0;$$

3) для любого $\varepsilon > 0$ найдутся такие $N(\varepsilon)$ и $T(\varepsilon)$, что при всех $t > T(\varepsilon)$

$$\frac{1}{D_T(f)} \int_{\left\{ l: \left| \int_0^T f(T^{\tau} l) d\tau \right| > N(\varepsilon) \sqrt{D_T(f)} \right\}} \left[\int_0^T f(T^{\tau} l) d\tau \right]^2 d\mu \leq \varepsilon.$$

Тогда при любом фиксированном s , $-\infty < s < \infty$,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mu \left\{ l: \frac{\int_0^T f(T^t l) dt - T \bar{f}}{\sqrt{D_T(f)}} < s \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^s \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du,$$

где $\bar{f} = \int_M f(l) d\mu$.

Можно показать, что существуют функции, удовлетворяющие всем требованиям теоремы 2.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Колмогоров, ДАН, 119, № 5 (1958). ² В. А. Рохлин, УМН, 15, № 4 (1960). ³ В. А. Рохлин, Матем. сборн., 25, № 1 (1949). ⁴ Я. Г. Синяй, ДАН, 131, № 4 (1960). ⁵ Я. Г. Синяй, Теория вероятн. и ее применен., 5, № 3 (1960). ⁶ Э. Хопф, УМН, 4, № 2 (1949). ⁷ А. Grant, Duke Math. J., 5, № 2 (1939). ⁸ Я. Г. Синяй, ДАН, 133, № 6 (1960).

Б. А. СУББОТОВСКАЯ

О РЕАЛИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ ФУНКЦИЙ ФОРМУЛАМИ В БАЗИСЕ $\vee, \&, -$

(Представлено академиком А. И. Бергом 20 VIII 1960)

Будем рассматривать формулы в базисе $\vee, \&, -$. Число вхождений символов переменных в формуле F будем называть ее сложностью и обозначать через $L(F)$, а число $\min L(F)$, где минимум берется по всем формулам F , реализующим f в базисе $\vee, \&, -$, через $L(f)$. Очевидно, на языке контактных схем $L(f)$ представляет собой минимальное число контактов, достаточное для реализации функции f параллельно-последовательными схемами.

Функцию $\sigma + x_1 + \dots + x_n \pmod{2}$ обозначим символом f_σ^n . Как показано С. В. Яблонским ⁽¹⁾,

$$L(f_\sigma^n) \leq \frac{9}{8} n^2.$$

В этой заметке будет показано, что

$$L(f_\sigma^n) > cn^{3/2},$$

где c — некоторая константа.

Для доказательства рассмотрим некоторый специальный класс формул в базисе $\&, \vee, -, 0, 1$. Пусть $\{x_1, \dots, x_i, \dots\}$ — множество символов переменных. Выражения $0, 1, \bar{0}, \bar{1}, x_i, \bar{x}_i$ ($i = 1, 2, \dots$) назовем π -формулами и σ -формулами одновременно. Пусть F_1, \dots, F_s — π -формулы (соответственно σ -формулы), тогда $(F_1 \vee \dots \vee F_s)$ назовем σ -формулой (соответственно $(F_1 \& \dots \& F_s)$ назовем π -формулой). Класс всех π -формул и σ -формул обозначим символом W . Назовем формулу $(F_1 \vee \dots \vee F_s)$ (соответственно $(F_1 \& \dots \& F_s)$) расширением каждой из ее подформул F_i , которую будем в свою очередь называть компонентой этой формулы.

Очевидно, каждая компонента сама есть формула из W , и, следовательно, всякая компонента, отличная от формул вида $0, \bar{0}, 1, \bar{1}, x_i, \bar{x}_i$, сама есть расширение своих компонент.

Две формулы F_1 и F_2 , реализующие одну и ту же функцию, назовем эквивалентными (обозначение $F_1 \sim F_2$). Две эквивалентные формулы, каждая из которых получается из другой перестановкой компонент некоторых ее подформул, мы не будем различать.

Очевидно, для всякой формулы F в базисе $\vee, \&, -$ можно указать эквивалентную ей формулу F_1 из W такую, что $L(F) = L(F_1)$. Например, формуле $((x_1 \vee x_2) \& \bar{x}_3) \& x_4$ соответствует формула $((x_1 \vee x_2) \& \bar{x}_3 \& x_4)$ из W .

Для произвольной формулы F из W символом $L(F)$ будем обозначать как и прежде, число вхождений переменных в F .

Пусть \hat{W} — множество формул из W , не содержащих подформул вида $0, 1, \bar{0}, \bar{1}$.

Лемма 1. Для всякой формулы $F, F \in W$, не эквивалентной константе, можно указать эквивалентную ей формулу \hat{F} из \hat{W} такую, что $L(\hat{F}) \leq L(F)$.

Утверждение леммы вытекает тривиальным образом из равенств $0 \vee x = x$, $0 \& x = 0$, $\bar{0} = 1$, $1 \vee x = 1$, $1 \& x = x$, $\bar{1} = 0$.

Пусть ψ — подформула вида x^σ * формулы F из W . Рассмотрим ее расширение $(\psi \circ \varphi_1 \circ \dots \circ \varphi_s)$ в F , где \circ означает \vee или $\&$. Очевидно, при некотором значении τ вхождения переменной x в ψ ($\tau = \sigma$, если \circ есть \vee , и $\tau = \bar{\sigma}$, если \circ есть $\&$) значение формулы $(\tau^\sigma \circ \varphi_1 \circ \dots \circ \varphi_s)$ не зависит от выражения $\varphi_1 \circ \dots \circ \varphi_s$. Назовем τ определяющим значением этого вхождения переменной x . Формулу, в которой расширение каждой подформулы вида x_i^σ ($i = 1, 2, \dots$) не имеет других вхождений переменной x_i , назовем нормальной.

Пример. Формула $((x_1 \vee x_2) \& (x_1 \vee 0))$ является нормальной, а формула $((x_1 \& x_1) \vee x_2) \& x_3$ не является нормальной.

Замечание. Если x^{σ_1} и x^{σ_2} — две различные подформулы нормальной формулы F , то их расширения не пересекаются.

Пусть f — функция алгебры логики; обозначим символом τf^x функцию, которая получится из f , если в ней переменную x заместить константой τ . Очевидно, если f не зависит от x существенно, то $\tau f^x = f$. Аналогично, если F — формула, то символом τF^x обозначим формулу, полученную из F подстановкой во все вхождения переменной x константы τ . Если в F нет вхождений переменного x , то τF^x совпадает с F .

Лемма 2. Для произвольной формулы F из W , не эквивалентной константе, можно найти такую эквивалентную ей нормальную формулу \tilde{F} из W , что

$$L(\tilde{F}) \leq L(F).$$

Доказательство. Пусть в формуле F из W есть подформула Φ вида $(\psi \circ \varphi_1 \circ \dots \circ \varphi_s)$, где ψ имеет вид x^σ и τ — определяющее значение вхождения переменного x в ψ . Пусть далее выражение $\varphi_1 \circ \dots \circ \varphi_s$ содержит свои вхождения переменного x . Рассмотрим формулу F_1 , полученную из формулы F заменой в ней подформулы Φ формулой Φ_1 , вида $(\psi \circ \tau \varphi_1^x \circ \dots \circ \tau \varphi_s^x)$. Очевидно, для F и F_1 выполняется неравенство $L(F_1) \leq L(F)$. Покажем, что F_1 и F эквивалентны. Для этого достаточно показать, что $\Phi \sim \Phi_1$. Но, действительно, при $x = \tau$ значения формул Φ и Φ_1 определяются только значением компоненты $\tau \psi^x$ и равны τ^σ , а при $x = \tau$ эти значения совпадают по построению формулы Φ_1 .

Очевидно, применяя описанный процесс, можно удовлетворить требованию леммы. Например, формуле $((x_1 \& \bar{x}_1) \vee x_2) \& x_3$ эквивалентна нормальная формула $((x_1 \& \bar{1}) \vee x_2) \& x_3$ из W .

Лемма 3. Если нормальная формула F из \hat{W} , реализующая функцию f , содержит m вхождений переменной x , то найдется такое τ и такая формула F_1 , реализующая функцию τf^x , что выполняется неравенство

$$L(F) \geq \frac{3}{2} m + L(F_1). \quad (1)$$

Доказательство. Пусть F_1, \dots, F_m — расширения соответственно подформул ψ_1, \dots, ψ_m формулы F вида x^{σ_i} , $1 \leq i \leq m$, и τ_1, \dots, τ_m — соответственно определяющие значения вхождений переменной x в эти подформулы. Очевидно, никакие два из этих расширений не имеют общих вхождений переменных. Пусть τ — константа, встречающаяся в наборе τ_1, \dots, τ_m не менее чем $m/2$ раз. Рассмотрим формулу τF^x . Очевидно, в ней не меньше чем $m/2$ подформул τF_i^x эквивалентны соответственно

* x^σ есть x при $\sigma = 1$ и \bar{x} при $\sigma = 0$.

константам τ^{σ_i} . Заменим в формуле τF^x каждую подформулу τF_i^x , эквивалентную константе τ^{σ_i} , этой константой и полученную формулу примем за F_1 . Учитывая, что в каждой из подформул F_i , $i = 1, \dots, m$, есть хотя бы одно вхождение переменного, отличного от x , убеждаемся, что F_1 удовлетворяет неравенству (1).

Следствие 1. Пусть переменная x имеет в нормальной формуле F из \hat{W} , реализующей функцию f от n переменных, максимальное число вхождений, равное m ; тогда найдется такое τ и такая формула F_1 , реализующая функцию τf^x , для которых выполняется неравенство

$$L(F) \geq \frac{L(F_1)}{1 - 3/2m}.$$

Очевидно, рассматриваемое в условии следствия число m удовлетворяет неравенству $m \geq L(F)/n$. Подставив его в (1), получим требуемое неравенство.

Рассмотрим теперь формулу, реализующую функцию f_σ^n . Очевидно, формула τF_n^x реализует некоторую функцию $f_{\sigma_1}^{n-1}$.

Следствие 2. Если формула \hat{F}_n из \hat{W} реализует функцию f_σ^n , то

$$L(\hat{F}_n) \geq \prod_{i=2}^n \frac{1}{1 - 3/2i} L(f_\sigma^1). \quad [(2)]$$

Неравенство доказывается по индукции с использованием следствия 1, леммы 3 и лемм 1 и 2.

Теорема. Если F_n — произвольная формула в базисе $\vee, \&, \neg$, реализующая функцию f_σ^n , то

$$L(F_n) \geq Cn^{3/2}.$$

Доказательство. Очевидно, $L(F_n)$ удовлетворяет неравенству (2). Имеем

$$\prod_{i=2}^n \frac{1}{1 - 3/2i} = \exp \left[- \sum_{i=2}^n \ln \left(1 - \frac{3}{2i} \right) \right] = \exp \left[\sum_{k=2}^n \frac{3}{2k} + O(1) \right] \geq C_1 n^{3/2},$$

откуда

$$L(F_n) \geq Cn^{3/2}.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Яблонский, ДАН, 94, № 5, 805 (1954).

И. А. ЧЕГИС

ТЕОРЕМА ТИПА ФРАГМЕНА — ЛИНДЕЛЕФА
ДЛЯ ГАРМОНИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В ПРЯМОУГОЛЬНОМ
ЦИЛИНДРЕ

(Представлено академиком-М. В. Келдышем 14 VII 1966)

Теорема 1. $u(x, y, t)$ — гармоническая функция в цилиндре над прямоугольником $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$, $-\infty < t < \infty$. Если выполнены условия

$$u(x, y, t)|_{\Gamma} = 0, \quad \text{где } \Gamma \text{ — поверхность цилиндра;} \quad (1)$$

$$\left| \frac{\partial u(x, 0, t)}{\partial y} \right| < c; \quad \left| \frac{\partial u(x, b, t)}{\partial y} \right| < c; \quad (2)$$

$$\max_{(x, y)} |u(x, y, t)| < c \exp e^{\pi|t|/(b+\varepsilon)}, \quad \varepsilon > 0, \quad (3)$$

то $u(x, y, t) \equiv 0$.

Доказательство теоремы опирается на теорему единственности для рядов Дирихле ⁽¹⁾ и повторяет основные черты доказательства теоремы 1 той же работы. Решение, удовлетворяющее условию (1), представляется в виде ряда по собственным функциям $v(x, y, t) = \sum_{n, m} \{a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] + b_{n, m} \exp[-\pi \lambda_{n, m} t]\} \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{b}$, где $\lambda_{n, m} = \sqrt{n^2/a^2 + m^2/b^2}$. Достаточно рассматривать только сумму

$$u(x, y, t) = \sum_{n, m} a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{b}, \quad (4)$$

так как и для нее должны быть выполнены условия (1), (2), (3) теоремы, если они выполнены для $v(x, y, t)$.

Условие (2) на $u(x, y, t)$ приводит к условию ограниченности на действительной оси $-\infty < t < \infty$ следующих рядов Дирихле:

$$f_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) a_{n, 2k+1} \exp[\pi \lambda_{n, 2k+1} z],$$

$$\varphi_n(z) = \sum_{k=1}^{\infty} 2k a_{n, 2k} \exp[\pi \lambda_{n, 2k} z].$$

Действительно, запишем условие (2) в явном виде

$$\left| \frac{\partial u(x, 0, t)}{\partial y} \right| = \left| \frac{\pi}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{a} \sum_{m=1}^{\infty} m a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] \right| < c; \quad (5)$$

$$\left| \frac{\partial u(x, b, t)}{\partial y} \right| = \left| \frac{\pi}{b} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{a} \sum_{m=1}^{\infty} m (-1)^m a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] \right| < c. \quad (6)$$

Используя ортогональность функций $\sin(n\pi x/a)$, $n = 1, 2, \dots$, на отрезке $[0, a]$, можно из условий (5), (6) получить ограниченность сумм

$$\left| \sum_{m=1}^{\infty} m a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] \right| < c; \quad \left| \sum_{m=1}^{\infty} m (-1)^m a_{n, m} \exp[\pi \lambda_{n, m} t] \right| < c.$$

Складывая и вычитая эти суммы, получим, что $f_n(z)$ и $\varphi_n(z)$ ограничены на действительной оси. К $f_n(z)$ и $\varphi_n(z)$ применима теорема единственности ⁽¹⁾, и поэтому все $a_{n, m} = 0$, $n, m = 1, 2, \dots$. Теорема доказана.

Следует отметить, что теорема использует условие ограниченности нормальной производной только на двух противоположных гранях прямоугольного цилиндра. Можно построить пример гармонической функции, имеющей константу роста π/b , т.е. функции, для которой $\max_{(x,y)} |u(x,y,t)| =$

$= \exp \psi(t) e^{\pi(t)/b}$, где $|\psi(t)| < c$, $-\infty < t < \infty$, нормальная производная которой ограничена на сторонах цилиндра ширины a , а также пример функции с константой роста π/a и ограниченной нормальной производной на сторонах ширины b . Построение примеров таких функций доказывает точность теоремы 1. Однако оставалось неясным, увеличится ли константа π/b (считаем $b \leq a$), если потребовать ограниченность нормальной производной на полной границе цилиндра. Докажем следующую теорему:

Теорема 2. *Существует гармоническая функция $u(x, y, t) \not\equiv 0$ в цилиндре $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$, $-\infty < t < \infty$ ($b \leq a$), удовлетворяющая условиям*

$$u(x, y, t)|_{\Gamma} = 0, \quad \Gamma - \text{поверхность цилиндра}; \quad (1')$$

$$|\partial u(x, y, t)/\partial x|_{\substack{x=0 \\ x=a}} < c; \quad |\partial u(x, y, t)/\partial y|_{\substack{y=0 \\ y=b}} < c; \quad (2')$$

$$\max_{(x,y)} |u(x, y, t)| \leq \exp c e^{\pi|t|/b}. \quad (3')$$

Обозначим

$$v_\alpha(x, y, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{L_1} \int_{L_2} \frac{\sin \pi x w}{\cos^{1/2} \pi a w} \frac{\sin \pi y u}{\cos^{1/2} \pi b u} \times \\ \times \frac{\exp \{-\alpha \sqrt{u^2 + w^2} \ln \sqrt{u^2 + w^2} + \sqrt{u^2 + w^2} \pi t\}}{(u^2 + w^2 + 1)^2 \sqrt{u^2 + w^2}} du dw. \quad (7)$$

Контур L_1 состоит из части окружности $|w| = \varepsilon$, $|\arg w| \leq \pi/8$ и двух лучей $\arg w = \pm \pi/8$, $\varepsilon \leq |w| < \infty$. Контур L_2 определяется аналогично: $|u| = \varepsilon$, $|\arg u| \leq \pi/8$; $\arg u = \pm \pi/8$, $\varepsilon \leq |u| < \infty$; $\varepsilon > 0$.

Лемма 1. *Функция $v_\alpha(x, y, t)$, определенная интегралом (7), является гармонической функцией в области*

$$0 \leq x \leq a/2, \quad 0 \leq y \leq b/2, \quad -A \leq t \leq A \quad (A \text{ любое}) \quad (8)$$

и равна, согласно теореме о вычетах, $\lambda_{n,m} = \sqrt{(2n+1)^2/a^2 + (2m+1)^2/b^2}$,

$$v_\alpha(x, y, t) = \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{\exp \{-\alpha \lambda_{n,m} \ln \lambda_{n,m}\}}{(\lambda_{n,m} + 1)^2 \lambda_{n,m}} \times \\ \times (-1)^{n+m} \exp [\pi \lambda_{n,m} t] \sin \frac{(2n+1) \pi x}{a} \sin \frac{(2m+1) \pi y}{b}. \quad (9)$$

Установим абсолютную и равномерную в области (8) сходимость интеграла (7). Контур L_1 и L_2 выбраны так, что на них выражение $u^2 + w^2$ нигде не обращается в нуль. Кроме того, когда $w \in L_1$, $u \in L_2$, имеют место оценки

$$|\arg \sqrt{u^2 + w^2}| < \pi/4; \quad \sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4} \leq |\sqrt{u^2 + w^2}| \leq \sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4}. \quad (10)$$

Поэтому

$$\left| \frac{\sin \pi x w}{\cos^{1/2} \pi a w} \frac{\sin \pi y u}{\cos^{1/2} \pi b u} \frac{\exp \{-\alpha \sqrt{u^2 + w^2} \ln \sqrt{u^2 + w^2} + \pi t \sqrt{u^2 + w^2}\}}{(u^2 + w^2 + 1)^2 \sqrt{u^2 + w^2}} \right| < \\ < \frac{\exp \{-(\alpha/\sqrt{2}) \sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4} \ln \sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4} + (\pi/4 + \pi A) \sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4}\}}{\sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4} (\sqrt[4]{|u|^4 + |w|^4} + 1)^2}.$$

Гармоничность функции $v_\alpha(x, y, t)$ проверяется непосредственно дифференцированием по параметрам x, y, t . Из оценок (10) следует также, что интеграл (7) может быть вычислен как сумма вычетов в простых полюсах $w = (2n+1)/a$, $n = 0, 1, \dots$, $u = (2m+1)/b$, $m = 0, 1, \dots$

Лемма 2. Если параметр α в (7) выбрать так, что $\alpha = \min(a, b)$, то в области (8) будут выполнены условия

$$|\partial v_\alpha(0, y, t) / \partial x| < c; \quad |\partial v_\alpha(x, 0, t) / \partial y| < c. \quad (11)$$

В силу результатов леммы 1 дифференцирование интеграла (7) по параметрам x, y возможно. Имеем:

$$\frac{\partial v_\alpha(x, 0, t)}{\partial y} = \frac{1}{(2\pi i)^2} \iint_{L_1 L_2} \frac{u}{\cos^{1/2} \pi b u} \frac{\sin \pi x w}{\cos^{1/2} \pi a w} \times \\ \times \frac{\exp[-\alpha \sqrt{u^2 + w^2} \ln \sqrt{u^2 + w^2} + \pi t \sqrt{u^2 + w^2}]}{(\sqrt{u^2 + w^2} + 1)^2 \sqrt{u^2 + w^2}} du dw; \quad (12)$$

$$\frac{\partial v_\alpha(0, y, t)}{\partial x} = \frac{1}{(2\pi i)^2} \iint_{L_1 L_2} \frac{w}{\cos^{1/2} \pi a w} \frac{\sin \pi y u}{\cos^{1/2} \pi b u} \times \\ \times \frac{\exp[-\alpha \sqrt{u^2 + w^2} \ln \sqrt{u^2 + w^2} + \pi t \sqrt{u^2 + w^2}]}{(\sqrt{u^2 + w^2} + 1)^2 \sqrt{u^2 + w^2}} du dw. \quad (13)$$

Полученные интегралы являются абсолютно сходящимися, и, кроме того, можно замыкать контуры на бесконечности.

Преобразуем интеграл (12). По теореме о вычетах имеем

$$\frac{\partial v_\alpha(x, 0, t)}{\partial y} = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} \frac{u}{\cos^{1/2} \pi b u} \times \\ \times \frac{\exp[-\alpha \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} \ln \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} + \pi t \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2}]}{(\sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} + 1)^2 (\sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2})} du = \\ = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} f_n(t), \quad (14)$$

где

$$f_n(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_2} \frac{u}{\cos^{1/2} \pi b u} \times \\ \times \frac{\exp[-\alpha \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} \ln \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} + \pi t \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2}]}{(\sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2} + 1)^2 \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2}} du.$$

Положим $z = \sqrt{u^2 + (2n+1)^2/a^2}$, $du = z dz / \sqrt{z^2 - (2n+1)^2/a^2}$,

$$f_n(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_2^{(n)}} \frac{\exp[-\alpha z \ln z + \pi t z]}{\cos^{1/2} \pi b \sqrt{z^2 - (2n+1)^2/a^2}} \frac{dz}{(z+1)^2}. \quad (15)$$

Ясно, что и деформированный контур $L_2^{(n)}$ лежит внутри области $\operatorname{Re} z > 0$. Подынтегральная функция в (15) имеет в области, ограниченной $L_2^{(n)}$, и в области $\operatorname{Re} z \geq 0$ одни и те же особые точки, кроме того она хорошо убывает при $|z| \rightarrow \infty$, $\operatorname{Re} z \geq 0$, так что контур интегрирования можно перебросить на мнимую ось. Оценим $f_n(t)$. Считаем, что $b \leq a$ и $\alpha = b$;

$$f_n(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} \frac{\exp[-bz \ln z + \pi t z]}{\cos^{1/2} \pi b \sqrt{z^2 - (2n+1)^2/a^2}} \frac{dz}{(z+1)^2}, \\ |f_n(t)| < c \int_0^\infty \frac{\exp[-1/2 \pi b \sqrt{y^2 + (2n+1)^2/a^2} + 1/2 \pi b y]}{(y+1)^2} dy = c \left\{ \int_0^{(2n+1)^{3/2}} \dots + \int_{(2n+1)^{3/2}}^\infty \dots \right\} < \\ < c e^{-c \sqrt{2n+1}} \int_0^{(2n+1)^{3/2}} \frac{dy}{(y+1)^2} + c \int_{(2n+1)^{3/2}}^\infty \frac{dy}{(1+y)^2} < \frac{c}{(2n+1)^{3/2}}, \quad (16)$$

так как при $0 \leq y \leq (2n+1)^{3/2} - \sqrt{y^2 + (2n+1)^2/a^2} + y = - (2n+1)^2/a^2 (y + \sqrt{y^2 + (2n+1)^2/a^2}) < -c\sqrt{2n+1}$.

Из (14) и оценки (16) следует, что $|\partial v_\alpha(x, 0, t)/\partial y| < c$. Аналогично можно показать, что и $|\partial v_\alpha(0, y, t)/\partial x| < c$ при $a \geq b$ и $\alpha = b$.

Доказательство теоремы 2. Формула (9) продолжает гармоническую функцию $v_\alpha(x, y, t)$, определенную в цилиндре $0 \leq x \leq a/2$, $0 \leq y \leq b/2$, $-\infty < t < \infty$ на цилиндр $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$, $-\infty < t < \infty$. При этом

$$v_\alpha(x, y, t) = v_\alpha(a-x, y, t) = v_\alpha(x, b-y, t) = v_\alpha(a-x, b-y, t), \quad (17)$$

т. е. эта функция принимает в точках, симметричных относительно средних линий прямоугольника, равные значения. Положим теперь $\alpha = b$. Обозначим $v_b(x, y, t) = u(x, y, t)$. Функция $u(x, y, t)$ удовлетворяет условиям леммы 2 и, в силу свойства (17), имеет ограниченную производную уже на полной поверхности цилиндра. Оценим рост этой функции внутри цилиндра. $\lambda_{n,m} = \sqrt{(2n+1)^2/a^2 + (2m+1)^2/b^2}$,

$$\max_{(x,y)} |u(x, y, t)| \leq \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{\exp[-b\lambda_{n,m} \ln \lambda_{n,m}]}{(\lambda_{n,m}+1)^2 \lambda_{n,m}} \exp[\pi \lambda_{n,m} t] = u\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, t\right),$$

$$u\left(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, t\right) < c \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \sum_{m=0}^{\infty} \exp[-b\lambda_{n,m} \ln \lambda_{n,m} + \lambda_{n,m} \pi t].$$

Ясно, что при $t \rightarrow \infty$ $\ln \sum_{m=0}^{\infty} \exp[-b\lambda_{n,m} \ln \lambda_{n,m} + \lambda_{n,m} \pi t] \sim \max_m (-b\lambda_{n,m} \ln \lambda_{n,m} + \lambda_{n,m} \pi t)$. Вычисляя этот максимум, получаем, что $u(a/2, b/2, t) < \exp\{c \exp[\pi t/b]\}$. Теорема 2 доказана.

Для бесконечного слоя, т. е. области вида

$$-\infty < x < \infty, \quad -b/2 \leq y \leq b/2, \quad -\infty < t < \infty \quad (18)$$

очевидно остается справедливым утверждение теоремы 1.

Следующий пример гармонической функции для слоя (18) по смыслу аналогичен доказательству теоремы 2 для прямоугольного цилиндра, он устанавливает точность теоремы 1:

$$u(x, y, t) = \operatorname{Re}\{ \exp[e^{\pi z/b} - \pi z/b] \}, \quad \text{где } z = t + iy.$$

Сопоставляя результаты теоремы 1⁽¹⁾ с результатами этой заметки, видим, что для бесконечного слоя, круглого и любого прямоугольного цилиндров, вложенных с касанием в слой, константа роста одна и та же зависит только от ширины слоя. Эти результаты, являясь некоторым ответом на общую постановку задачи, данную С. Н. Мергеляном⁽²⁾, указывают на наличие чисто пространственных закономерностей для теорем типа Фрагмена — Линделёфа.

Выражаю глубокую благодарность М. А. Евграфову за внимание к работе.

Всесоюзный заочный
энергетический институт

Поступило
8 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

⁽¹⁾ М. А. Евграфов, И. А. Чегис, ДАН, 134, № 2 (1960). ⁽²⁾ С. Н. Мергелян, УМН, 11, 5 (71), 3 (1956).

КИБЕРНЕТИКА И ТЕОРИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Э. И. НЕЧИПОРУК

О СЛОЖНОСТИ СУПЕРПОЗИЦИЙ В БАЗИСАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕТРИВИАЛЬНЫЕ ЛИНЕЙНЫЕ ФОРМУЛЫ С НУЛЕВЫМИ ВЕСАМИ

(Представлено академиком А. И. Бергом 10 VIII 1960)

Как показал Пост ⁽¹⁾, существует всего 5 классов линейных функций алгебры логики, замкнутых относительно суперпозиций и содержащих функции более чем от одного аргумента. Такими классами являются: класс L_1 , порождаемый базисом $x \oplus \psi, 1$ (все линейные функции); класс L_2 с базисом $x \oplus y \oplus 1$ (функции вида $\sum_{i=1}^{2t} x_i \oplus 1, \sum_{i=1}^{2t+1} x_i$); класс L_3 с базисом $x \oplus y$ (функции вида $\sum_{i=1}^t x_i$); класс L_4 с базисом $x \oplus y \oplus z$ (функции вида $\sum_{i=1}^{2t+1} x_i$); класс L_5 с базисом $x \oplus y \oplus z \oplus 1$ (функции вида $\sum_{i=1}^{2t+1} x_i \oplus 1, \sum_{i=1}^{2t+1} x_i$). Символы \oplus, \sum обозначают сложение по mod 2. Очевидно, что

$$L_4 \subseteq L_i \subseteq L_1, \quad i = 1, \dots, 5. \quad (1)$$

Пусть функции алгебры логики реализуются формулами, являющимися суперпозициями формул из некоторого базиса. Рассмотрим базисы $\Lambda_i, i = 1, \dots, 5$, состоящие из формул веса 0, образующих базис класса L_i , формулы веса 1, реализующей умножение $\&$, и, в случае, если отрицание \neg не входит в L_i , формулы веса 1, реализующей отрицание. Весом формулы назовем сумму весов всех входящих в ее запись базисных формул. Обозначим $L_i(n)$ наименьшее число такое, что формулами в базисе Λ_i веса, не превосходящего $L_i(n)$, можно реализовать любую функцию алгебры логики n аргументов.

Лемма 1. Для любого n можно так упорядочить все наборы длины n из нулей и единиц, отличные от нулевого набора, что любые n последовательных наборов будут линейно независимы.

Доказательство. Пусть ξ — первообразный корень поля $GF(2^n)$ ⁽²⁾. Тогда ξ является корнем некоторого неприводимого полинома

$$\alpha_0 + \alpha_1 x + \dots + \alpha_{n-1} x^{n-1} + x^n$$

степени n над $GF(2)$ (и потому не является корнем никакого полинома над $GF(2)$ меньшей степени). Поэтому

$$\xi^n = \alpha_0 + \alpha_1 \xi + \dots + \alpha_{n-1} \xi^{n-1},$$

и все степени корня ξ выражаются в виде полиномов от ξ степени не более $n-1$ (над $GF(2)$). Пусть

$$\xi^k = \alpha_{k,0} + \alpha_{k,1} \xi + \dots + \alpha_{k,n-1} \xi^{n-1},$$

Так как при $1 \leq k \leq 2^n - 1$ элементы ξ^k различны, то различны и все наборы $\alpha_k = (\alpha_{k,0}, \dots, \alpha_{k,n-1})$. Наборы $\alpha_k, \alpha_{k+1}, \dots, \alpha_{k+n-1}$ ($1 \leq k \leq 2^n - n$) линейно независимы, так как в противном случае существовала бы линейная зависимость (с теми же коэффициентами) между $\xi^k, \xi^{k+1}, \dots, \xi^{k+n-1}$ и ξ удовлетворял бы полиному степени не более $n-1$, что невозможно.

Следствие. Для любого n существует разбиение некоторых $n \left[\frac{2^n-1}{n} \right]$ наборов из нулей и единиц длины n на $\left[\frac{2^n-1}{n} \right]$ групп по n наборов в каждой так, что наборы внутри любой группы линейно независимы.

Введем обозначения: $(x)^0 = \neg x$, $(x)^1 = x$, $K_{\tilde{\sigma}}(\tilde{x}) = (x^1)^{\sigma^1} \dots (x^n)^{\sigma^n}$, где $\tilde{x} = (x^1, \dots, x^n)$, $\tilde{\sigma} = (\sigma^1, \dots, \sigma^n)$.

Лемма 2. Пусть $\chi(\tilde{x})$ — характеристическая функция системы линейно независимых наборов $\tilde{\sigma}_1, \dots, \tilde{\sigma}_n$ длины n . Тогда для любой конъюнкции $K_{\tilde{\sigma}_i}(\tilde{x})$ существует линейная функция (без свободного члена) $l_i(\tilde{x})$ такая, что

$$\chi(\tilde{x}) l_i(\tilde{x}) = K_{\tilde{\sigma}_i}(\tilde{x}), \quad (2)$$

причем при $i \neq j$

$$\chi(\tilde{x}) l_i(\tilde{x}) l_j(\tilde{x}) = 0. \quad (3)$$

Нахождение коэффициентов линейной функции сводится к решению системы линейных уравнений, матрица которой неособенная в силу линейной независимости наборов $\tilde{\sigma}_1, \dots, \tilde{\sigma}_n$. Соотношение (3) следует из (2) и ортогональности конъюнкций $K_{\tilde{\sigma}_i}(\tilde{x})$.

Теорема*.

$$L_i(n) \sim \frac{2^{n-1}}{n}, \quad i = 1, \dots, 5.$$

Доказательство. Из (1) следует, что

$$L_1(n) \leq L_i(n) \leq L_4(n), \quad i = 1, \dots, 5.$$

Нижняя оценка для $L_1(n)$. Сопоставим каждой формуле дерево по Р. Е. Кричевскому⁽³⁾ (корень дерева расположен вверху). Вершины дерева, соответствующие конъюнкциям, назовем &-вершинами; вершины, соответствующие линейным формулам, назовем \oplus -вершинами. Сопоставим каждому ребру дерева число 1 или 2 в зависимости от номера входа &-вершины, ближайшей к данному ребру и расположенной между ним и корнем. Ребра, нижний конец которых является \oplus -вершиной, стягиваются в одну точку, тип этой вершины совпадает с типом верхнего конца ребра. В результате последовательного применения указанной операции получаем дерево, состоящее только из &-вершин, за исключением, может быть, корня дерева. Ребра дерева, в которые переходят концевые ребра исходного дерева, удаляются, вершинам приписывается одно из чисел $1, \dots, 2^{2^{(n+1)}}$, в зависимости от комбинации переменных, приписанных удаленным ребрам, инцидентным с данной вершиной. Построенное дерево однозначно определяет функцию, представляемую исходной формулой. Число таких деревьев, содержащих h ребер, не превосходит $8^h 2^{2^{(n+1)h}}$. Отсюда следует нижняя оценка.

* Как известно⁽⁵⁾, в случае положительности весов всех базисных формул $L(n)$ имеет порядок $2^n / \lg_2 n$

Верхняя оценка для $L_4(n)$ (и метод синтеза). Аргументы разбиваются на группы $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3)$, $\tilde{x}_1 = (x^1, \dots, x^s)$; \tilde{x}_2 содержит $t = n - s - u$ букв, $\tilde{x}_3 = (z^1, \dots, z^u)$, $u = 2^r$. Во множестве ненулевых наборов значений аргументов \tilde{x}_1 выделяется система непересекающихся групп $V_k = \{\tilde{\sigma}_{k,1}, \dots, \tilde{\sigma}_{k,s}\}$, $k = 1, \dots, \left\lfloor \frac{2^s - 1}{s} \right\rfloor$, по s наборов в каждой группе, так, что все наборы одной группы линейно независимы (следствие из леммы 1). Обозначим $\chi_k(\tilde{x}_1)$, $k = 1, \dots, \left\lfloor \frac{2^s - 1}{s} \right\rfloor$, характеристическую функцию множества V_k и $l_{k,i}(\tilde{x}_1)$ — такую линейную функцию, что $\chi_k(\tilde{x}_1) l_{k,i}(\tilde{x}_1) = K_{\sigma_{k,i}}(\tilde{x}_1)$ (лемма 2). Оставшиеся наборы, включая нулевой, обозначим $\tilde{\tau}_t$, $t = 1, \dots, d$; $d \leq s$.

Множество наборов значений аргументов \tilde{x}_3 разбивается на сферы радиуса 1 U_p , $p = 1, \dots, 2^u/u$, с центрами в наборах $\tilde{\xi}_p = (\xi^{p,1}, \dots, \xi^{p,u})$ (4). Характеристическую функцию сферы U_p обозначим $\psi_p(\tilde{x}_3)$, и пусть $\tilde{\xi}_{p,j} = (\xi^{p,1}, \dots, \xi^{p,j-1}, \neg \xi^{p,j}, \xi^{p,j+1}, \dots, \xi^{p,u})$.

Всякая функция алгебры логики $f(\tilde{x})$ представляется в виде

$$f(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = \sum_{t=1}^d K_{\tilde{\tau}_t}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\tau}_t, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) \oplus \left[\sum_{k=1}^{\left\lfloor \frac{2^s - 1}{s} \right\rfloor} \chi_k(\tilde{x}_1) \left(\sum_{p=1}^{\frac{2^u}{s}} \psi_p(\tilde{x}_3) \left(\sum_{\sigma_2} K_{\tilde{\sigma}_2}(\tilde{x}_2) \left(\sum_{j=1}^u (z^j)^{\neg \xi^{p,j}} \& \left(\sum_{i=1}^s l_{k,i}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\sigma}_{k,i}, \tilde{\sigma}_2, \tilde{\xi}_{p,j}) \right) \right) \right) \right) \right]. \quad (4)$$

Обозначим

$$A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} = (z^j)^{\neg \xi^{p,j}} \oplus \sum_{i=1}^s l_{k,i}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\sigma}_{k,i}, \tilde{\sigma}_2, \tilde{\xi}_{p,u/2+j}),$$

$$B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} = (z^{u/2+j})^{\neg \xi^{p,u/2+j}} \oplus \sum_{i=1}^s l_{k,i}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\sigma}_{k,i}, \tilde{\sigma}_2, \tilde{\xi}_{p,j}),$$

$$C_{k,p,\tilde{\sigma}_2} = \sum_{j=1}^{u/2} \sum_{i=1}^s l_{k,i}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\sigma}_{k,i}, \tilde{\sigma}_2, \tilde{\xi}_{p,j}) f(\tilde{\sigma}_{k,i}, \tilde{\sigma}_2, \tilde{\xi}_{p,u/2+j}).$$

Из (3), (4) следует

$$f(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = \sum_{t=1}^d K_{\tilde{\tau}_t}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\tau}_t, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) \oplus \left[\sum_{k=1}^{\left\lfloor \frac{2^s - 1}{s} \right\rfloor} \chi_k(\tilde{x}_1) \left(\sum_{p=1}^{\frac{2^u}{s}} \psi_p(\tilde{x}_3) \left(\sum_{\sigma_2} K_{\tilde{\sigma}_2}(\tilde{x}_2) \left(C_{k,p,\tilde{\sigma}_2} \oplus \sum_{j=1}^u A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} \right) \right) \right) \right] \quad (5)$$

Преобразуем выражение (5) так, чтобы играющие основную роль линейные функции $A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}$, $B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}$ перешли в линейные функции из L_4 . Пусть δ — произвольный оператор. Обозначим

$$D_{k,p,\tilde{\sigma}_2}^{(\delta)} = \sum_{j=1}^{\frac{u}{2}} \delta(A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}) (B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} \oplus \delta(B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j})) \oplus \oplus \delta(B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}) (A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j} \oplus \delta(A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j})) \oplus \delta(A_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}) \delta(B_{k,p,\tilde{\sigma}_2,j}).$$

Из (5) следует

$$\begin{aligned} f(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) &= \sum_{t=1}^d K_{\tau_t}(\tilde{x}_1) f(\tilde{\tau}_t, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) \oplus \\ &\oplus \left[\sum_{k=1}^{\left\lfloor \frac{2^s-1}{s} \right\rfloor} \chi_k(\tilde{x}_1) \left(\sum_{p=1}^{\frac{u}{s}} \psi_p(\tilde{x}_3) \left(\sum_{\sigma_2} K_{\sigma_2} \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. \otimes \left(C_{k,p,\sigma_2} \oplus D_{k,p,\sigma_2}^{(8)} \oplus \sum_{j=1}^{\frac{u}{s}} (A_{k,p,\sigma_2,j} \oplus \delta(A_{k,p,\sigma_2,j})) (B_{k,p,\sigma_2,j} \oplus \delta(B_{k,p,\sigma_2,j})) \right) \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Пусть φ — функция алгебры логики, $\tilde{0}$ (соответственно $\tilde{1}$) — набор значений ее аргументов, состоящий сплошь из нулей (соответственно единиц). Положим

$$\delta(\varphi) = \varphi(\tilde{0}) \oplus x(\varphi(\tilde{1}) \oplus \neg \varphi(\tilde{0})).$$

Тогда

$$D_{k,p,\sigma_2}^{(8)} = x l_{k,p,\sigma_2}^1 \oplus l_{k,p,\sigma_2}^2,$$

где $l_{k,p,\sigma_2}^1, l_{k,p,\sigma_2}^2$ — линейные функции. Если φ — линейная функция, то

$$\varphi \oplus \delta(\varphi) \in L_4.$$

Обозначим $P(\varphi)$ минимальное число такое, что формулой в базисе Λ_4 с весом $P(\varphi)$ можно реализовать функцию φ . Очевидно,

$$\begin{aligned} P(K_{\tau_t}(\tilde{x}_1)) &< 2s, \quad P(K_{\sigma_2}(\tilde{x}_2)) < 2t, \quad P(f(\tilde{\tau}_t, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3)) \leq (t+u)2^{t+u+1}, \\ P(\chi_k(\tilde{x}_1)) &< Cs^2, \quad P(\psi_p(\tilde{x}_3)) < Cu^2, \quad P(D_{k,p,\sigma_2}^{(8)}) \leq C', \end{aligned}$$

где C, C' — константы.

Имеем

$$\begin{aligned} P(f) &< P(0) + d(2s+1) + (t+u)2^{t+u+1} + \\ &+ \frac{2^s}{s} \left\{ Cs^2 + 1 + \frac{2^u}{u} \left(Cu^2 + 1 + 2^t \left(2t + 3 + C' + \frac{u}{2} \right) \right) \right\}. \end{aligned}$$

Положим $r = \lceil \lg_2 \lg_2 n \rceil + 3$, $t = 2 \lceil \lg_2 \lg_2 n \rceil$, $s = n - t - u$; тогда

$P(f) \leq \frac{2^{n-1}}{n}$. Теорема доказана.

Поступило
5 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Post, Two-valued iterative systems, 1941. ² Б. Л. Ван-дер-Варден, Современная алгебра, 1947. ³ Р. Е. Кричевский, ДАН, 126, № 6, 1191 (1959). ⁴ О. Б. Лупанов, ДАН, 119, № 1, 23 (1958). ⁵ О. Б. Лупанов, ДАН, 128, № 3, 464 (1959).

В. И. ЮДОВИЧ

ПЛОСКИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ИДЕАЛЬНОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ *

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 VIII 1960)

Вопросам существования и единственности решения задачи Коши и смешанной задачи для уравнений движения идеальной несжимаемой жидкости посвящены исследования (¹, ²). Однако в этих работах существование решения доказано лишь для достаточно малого промежутка времени и в отсутствие вихревых массовых сил. На трудность решения задачи «в целом» указывалось, например, в (³). В настоящей работе для случая двумерных течений устанавливается существование единственного решения указанных выше задач для всех значений времени $t \geq 0$ и без каких-либо предположений о малости функций и параметров, фигурирующих в условии.

Итак, требуется определить вектор скорости $\mathbf{v}(x, t)$ и давление $p(x, t)$ ($x = (x_1, x_2) \in \Omega$) по условиям:

$$\mathbf{v}_t + (\mathbf{v}, \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \mathbf{F}(x, t); \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0; \quad (2)$$

$$v_n|_S = \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}|_S = 0; \quad (3)$$

$$\mathbf{v}|_{t=0} = \mathbf{a}(x). \quad (4)$$

Здесь Ω — область, занятая жидкостью; S — ее граница с внешней нормалью \mathbf{n} ; $\mathbf{F} = (F_1, F_2)$ — заданный вектор массовых сил; \mathbf{a} — начальная скорость, предполагаемая заданной. Если область Ω неограничена, то добавляется условие исчезновения скорости и давления на бесконечности.

Рассмотрим случай ограниченной области Ω , так как общий случай исчерпывается близкими рассмотрениями. Предположим выполненными условия: 1) Ω — ограниченная область плоскости (x_1, x_2) ; ее граница S состоит из замкнутых, дважды непрерывно дифференцируемых контуров S_0, S_1, \dots, S_n , причем S_1, S_2, \dots, S_n лежат внутри области, ограниченной S_0 ; 2) \mathbf{F} — непрерывный вектор и допускает непрерывные по x, t производные F_{ix_k} ($i, k = 1, 2$); 3) \mathbf{a} имеет ограниченные первые обобщенные производные. Рассмотрим случай односвязной области ($S = S_0$). Ниже указаны изменения в доказательстве, которые влечет отказ от этого условия.

Введем функцию тока $\psi(x, t)$ равенствами

$$v_1 = \psi_{x_2}; \quad v_2 = -\psi_{x_1}. \quad (5)$$

Для определения ψ получаем задачу

$$\Delta \psi_t + \psi_{x_2} \Delta \psi_{x_1} - \psi_{x_1} \Delta \psi_{x_2} = f(x, t) \quad (a); \quad \psi|_S = 0 \quad (б); \quad \psi|_{t=0} = \varphi(x) \quad (в). \quad (6)$$

Здесь $f = F_{1x_2} - F_{2x_1}$; φ — функция тока вектора \mathbf{a} .

Введем некоторые функциональные пространства: V — замыкание множества дважды ограниченно дифференцируемых $\Omega \times [0, T]$ функций от x , равных 0 на S , в норме $** \quad \|\varphi\|_V = \max_{x \in \Omega} |\Delta \varphi|$; V_1 — пространство функций от x, t , определенных в цилиндре $Q_T = \Omega \times [0, T]$ ($T > 0$ — некоторое

* Доложено на Всесоюзном съезде по теоретической и прикладной механике, Москва январь 1960 г.

** Под тах мы везде будем понимать существенный максимум.

число), почти для всех t , принадлежащих как функции x пространству V с нормой $\|\psi\|_V, \max_{0 \leq t \leq T} \|\psi\|_V$; L_k — с нормой $\|\varphi\|_{L_k}^k = \int_{\Omega} |\varphi|^k dx$. Пространство C' — замыкание множества гладких функций, определенных в Q_T и равных 0 на S , в норме $\|\psi\|_{C'} = \max_{x, t} (|\psi_{x_1}| + |\psi_{x_2}|)$.

Лемма 1. Всякая функция $\varphi \in V$ обладает вторыми обобщенными производными по x_1, x_2 , принадлежащими любому L_k ($k > 1$), причем для больших k имеет место оценка

$$\sum_{i, j=1}^2 \|\varphi_{x_i x_j}\|_{L_k} \leq Ck \|\varphi\|_V, \quad (7)$$

где C — константа, не зависящая от φ, k . Первые производные функции φ удовлетворяют в Ω условию Гельдера с любым показателем $0 \leq \lambda < 1$.

Доказательство неравенства (7) использует некоторые результаты о сингулярных интегралах в L_k , полученные в (4). Отметим, что из (7) вытекает суммируемость функций $e^{\alpha|\varphi_{x_i x_j}|}$ при некотором $\alpha > 0$.

Определим обобщенное решение задачи (6) в Q_T ($T > 0$ — любое число) как функцию $\psi(x, t) \in V_1$ и удовлетворяющую интегральному тождеству

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \Delta \psi \Phi dx \Big|_{t=T} - \int_{\Omega} \Delta \varphi \Phi dx + \int_0^T \int_{\Omega} [-\Delta \psi \Phi_t - \Delta \psi (\Phi_{x_1} \psi_{x_2} - \Phi_{x_2} \psi_{x_1})] dx dt = \\ & = \int_0^T \int_{\Omega} f \Phi dx dt \text{ для любой гладкой в } Q_T \text{ функции } \Phi(x, t). \end{aligned} \quad (8)$$

Лемма 2. Пусть $\theta(x)$ — решение краевой задачи $\Delta \theta = g_{1x_1} + g_{2x_2}$; $\theta|_S = 0$, где g_1, g_2 — гладкие в Ω функции. Тогда справедлива оценка $\|\varphi_{x_1}\|_{L_k} + \|\varphi_{x_2}\|_{L_k} \leq C_1(k) (\|g_1\|_{L_k} + \|g_2\|_{L_k})$, где C_1^* зависит лишь от области и при больших k $C_1(k) < C_2 k$ (C_2 не зависит от g_1, g_2, k).

Лемма 3. Если ψ — обобщенное решение задачи (6), то она имеет обобщенные производные $\psi_{x_i t}, \psi_{x_j t}$ и при любом $k \max_{0 \leq t \leq T} \|\psi_{x_i t}\|_{L_k} < C_3$.

Для доказательства применяем леммы 1 и 2 к задаче (6), записанной в виде $\Delta \psi_t = f - (\Delta \psi \psi_{x_2})_{x_1} + (\Delta \psi \psi_{x_1})_{x_2}$; $\psi_t|_S = 0$.

Лемма 4. Задача (6) не может иметь двух обобщенных решений в смысле (8).

Пусть ψ_1, ψ_2 — обобщенные решения и $\alpha = \psi_1 - \psi_2$. Из (8) легко получаем

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\alpha_{x_1}^2 + \alpha_{x_2}^2) dx - \int_{\Omega} [\psi_{1x_1 x_2} (\alpha_{x_1}^2 - \alpha_{x_2}^2) + (\psi_{1x_2 x_2} - \psi_{1x_1 x_1}) \alpha_{x_1} \alpha_{x_2}] dx = 0. \quad (9)$$

Из леммы 1 вытекает оценка $\alpha_{x_1}^2 + \alpha_{x_2}^2 < C_4^2$ при $x, t \in Q_T$. Из (9), полагая $z^2(t) = \int_{\Omega} (\nabla \alpha)^2 dx$, получим

$$\begin{aligned} z \frac{dz}{dt} & \leq \int_{\Omega} (|\psi_{1x_1 x_2}| + |\psi_{1x_2 x_2} - \psi_{1x_1 x_1}|) (\alpha_{x_1}^2 + \alpha_{x_2}^2) dx \leq \\ & \leq C_5 C_4^{\varepsilon} (\|\psi_{1x_1 x_2}\|_{L_{2/\varepsilon}} + \|\psi_{1x_2 x_2} - \psi_{1x_1 x_1}\|_{L_{2/\varepsilon}}) z^{2-\varepsilon} \leq \frac{C_6}{\varepsilon} C_4^{\varepsilon} z^{2-\varepsilon}, z(t) \leq C_4 (C_6 t)^{1/\varepsilon}. \end{aligned} \quad (10)$$

* C_i везде в дальнейшем означает константу, зависящую лишь от области.

Пусть $0 \leq t \leq 1/2C_6$. Тогда, полагая в (10) $\varepsilon \rightarrow 0$, найдем, что $z(t) = 0$. Повторяя предыдущие рассуждения, найдем, что $z(t) = 0$ для $t \in [1/2C_6, 1/C_6]$, $[1/C_6, 3/2C_6]$ и т. д. Итак, $z(t) = 0$ для $0 \leq t \leq T$ и, следовательно, $\psi_1 = \psi_2$. Лемма доказана.

Для доказательства существования покажем, что обобщенное решение удовлетворяет некоторому операторному уравнению. Для функций $\psi \in C'$ определим оператор $A\psi$ равенством

$$\int_{\Omega} (A\psi) \Phi dx \Big|_{t=T} - \int_{\Omega} \Delta \psi \Phi dx + \int_0^T \int_{\Omega} [-\Delta(A\psi) \Phi_t - \Delta(A\psi)(\Phi_{x_1} \psi_{x_2} - \Phi_{x_2} \psi_{x_1})] dx dt = \int_0^T \int_{\Omega} f \Phi dx dt, \quad (11)$$

где Φ — любая гладкая функция, заданная на Q_T . Сравнивая (11) с (8), заключаем, что всякое обобщенное решение задачи (6)

$$\psi = A\psi. \quad (12)$$

Лемма 5. Оператор A переводит C' в сферу пространства V_1

$$\|A\psi\|_{V_1} \leq R = \|\varphi\|_v + \int_0^T \max_x |f(x, \tau)| d\tau. \quad (13)$$

и является вполне непрерывным в C' .

Из (13) легко вывести, что всякая сфера радиуса $\geq R_1$ пространства C' переводится оператором A в свою компактную часть. С помощью принципа Шаудера (5) получаем, что уравнение (12) имеет не менее одного решения ψ , причем $\psi \in V_1$ и $\|\psi\|_v \leq R$. Отметим, что для получения оценки (13) в случае достаточной гладкости ψ , $\psi' = A\psi$ нужно положить в (11) $\Phi = (\Delta\psi')^{2k-1}$ и положить $k \rightarrow \infty$. В общем случае доказательство проводится с помощью аппроксимации функции $\psi \in C'$ гладкими.

Лемма 6. Давление $p(x, t)$, определенное равенствами (1), (5), (6), есть ограниченная функция; $\nabla p \in L_k$ при любом $k > 1$.

Пару $v(x, t) = (\psi_{x_2} - \psi_{x_1})$, $p(x, t)$ будем называть обобщенным решением задачи (1) — (4).

Перейдем к случаю многосвязной области. Определим функции $\psi_k(x)$ ($x \in \Omega$) условиями $\Delta\psi_k = 0$; $\psi_k|_{S_r} = \delta_{kr}$; $k, r = 1, 2, \dots, n$, где δ_{kr} — символ Кронекера. Обозначим $u_k = (\psi_{kx_2} - \psi_{kx_1})$. Снова вводим функцию тока ψ равенством (5). ψ удовлетворяет уравнению (5б) и начальному условию (5в). Вместо (5б) получаем краевое условие $\psi|_{S_0} = 0$; $\psi|_{S_k} = \lambda_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots, n$), где $\lambda_k(t)$ — неизвестные функции. Положим

$$\psi = \psi_0 + \sum_{k=1}^n \lambda_k(t) \psi_k; \quad \varphi = \varphi_0 + \sum_{k=1}^n \lambda_{k_0} \psi_k,$$

где $\lambda_{k_0} = \varphi|_{S_k}$. Тогда ψ_0 есть решение задачи

$$\Delta\psi_0 + \psi_{0x_2} \Delta\psi_{0x_1} - \psi_{0x_1} \Delta\psi_{0x_2} + \sum_{k=1}^n \lambda_k (\psi_{kx_2} \Delta\psi_{0x_1} - \psi_{kx_1} \Delta\psi_{0x_2}) = f; \\ \psi_0|_S = 0; \quad \psi_0|_{t=0} = \varphi_0. \quad (14)$$

Требование однозначности $p(x, t)$ приводит к n условиям

$$\sum_{k=1}^n \lambda'_k(t) \int_{\Omega} u_k u_r dx - \sum_{k=1}^n \lambda_k(t) \int_{\Omega} u_k \times \text{rot } v_0 u_r + \int_{\Omega} \{v_{0t} - v_0 \times \text{rot } v_0 - F\} u_r dx = 0; \quad v_0 = (\psi_{0x_2}, -\psi_{0x_1}); \quad \lambda_r(0) = \lambda_{r_0} \quad (r = 1, 2, \dots, n). \quad (15)$$

Обобщенное решение задачи (15) при фиксированных λ_h определяется аналогично предыдущему (нужно в (11) заменить ψ на ψ_0 и ψ_{x_i} на $\psi_{0x_i} + \sum_{h=1}^n \lambda_h \psi_{h x_i}$). Рассуждая как и раньше, определим ψ_0 как оператор от $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$, после чего определяем λ_h из (15). При этом, кроме оценки типа (13), существенно используется уравнение энергии

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} (\nabla \psi)^2 dx - \int_{\Omega} f \psi dx = 0. \quad (16)$$

Давление определяем с помощью (1). Получаем обобщенное решение с теми же дифференциальными свойствами, что в случае односвязной области.

Теорема 1. Пусть выполнены условия (1), (2), (3). Тогда задача (1) — (4) имеет, и притом единственное, обобщенное решение $v(x, t)$, $p(x, t)$ ($x \in \Omega$, $0 \leq t < \infty$). При этом: 1) v, p непрерывны по x, t и удовлетворяют условию Гельдера с любым $0 \leq \lambda < 1$ в Ω ; 2) $\max_{x, t \in Q_T} |\text{rot } v| < C_7(T)$; 3) величины $\|v_{ix_k}\|_{L_k}, \|v_t\|_{L_k}, \|\nabla p\|_{L_k}$ непрерывны по t ; 4) уравнения (1), (2) удовлетворяются для всех значений t почти всюду в Ω ; 5) условия (3), (4) выполняются в классическом смысле.

Далее оказывается возможным исследовать дифференциальные свойства полученного обобщенного решения и установить, что оно допускает любое число непрерывных в замкнутой области Q_T производных по x, t , если F, S, a — достаточно гладкие. Именно, справедлива:

Теорема 2. Пусть: 1) граница S непрерывно дифференцируема $r+1$ раз; 2) F имеет r -е обобщенные производные (v) по x, t , причем их нормы в L_k ($k > 2$) ограничены по t ; 3) $a \in W_k^{(r)}$. Тогда v, p имеют r -е обобщенные производные по x, t и их нормы в L_k ограничены по t .

В частности, при $r=2, k>2$ получаем классическое решение задачи (1) — (4). Доказательство этой теоремы использует следующий факт:

Лемма 7. Пусть граница S трижды непрерывно дифференцируема, ϕ — решение краевой задачи $= g(x)$; $\psi|_S = 0$, Тогда $g \in W_r^{(1)}$ ($r > 2$) и известна оценка $\max_{x \in \Omega} |\dot{g}(x)| < C_8$. Тогда справедливо неравенство

$$\max_{x \in \Omega} |\psi_{x_i x_k}| \leq C_9 \ln [C_{10} + C_{11} (\|g_{x_1}\|_{L_r} + \|g_{x_2}\|_{L_r})].$$

Замечания. 1. Требования к дифференциальным свойствам F, a в теоремах 1 и 2 можно несколько снизить. 2. Метод позволяет рассмотреть случай, когда $v_n|_S = \gamma$. 3. С помощью полученных априорных оценок можно по известным схемам обосновать сходимость метода Галеркина и конечноразностных методов для приближенного вычисления обобщенных решений. 4. Уравнения, аналогичные (1) — (4), (6), встречающиеся в некоторых вопросах магнитной гидродинамики и теории диффузии в жидкости, могут быть исследованы так же, как это сделано выше.

Автор выражает благодарность участникам семинара по нелинейной механике при Ростовском-на-Дону государственном университете за внимание.

Ростовский-на-Дону
государственный университет

Поступило
23 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Гюнтер, Изв. Физ.-матем. инст. им. В. А. Стеклова, 2, 1 (1927); Теория потенциала и ее применение к основным задачам математической физики, М., 1953.
² L. Lichtenstein, Math. Zs., 23, 89 (1925). ³ J. Leray, J. Math. pures et appl., S. IX, 42, 1 (1933). ⁴ A. Calderon, A. Zygmund, Acta Math., 88, № 1—2 (1952).
⁵ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, М., 1956. ⁶ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.

Академик АН АзербССР М. А. КАШКАЙ, Т. А. ИСМАИЛ-ЗАДЕ и В. И. АЛИЕВ

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЯРДЫМЛИНСКОГО ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА

Изучение магнитных свойств Ярдымлинского железного метеорита представляет интерес в связи с тем, что он наиболее свежий (выпал 24 XI 1959 г.) из небесных тел на Земле ⁽³⁾ и последний железный метеорит после Сихотэ-Алинского (1947 г.).

Магнитные свойства метеоритов тесно связаны с их минералогическим составом и структурными взаимоотношениями минералов. По детальным исследованиям М. А. Кашкай и В. А. Алиева Ярдымлинский метеорит состоит в основном (95%) из камасита (Fe, Ni), а остальная часть его падает

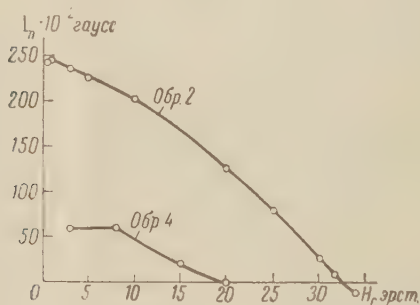


Рис. 1. Размагничивание метеорита в постоянном магнитном поле

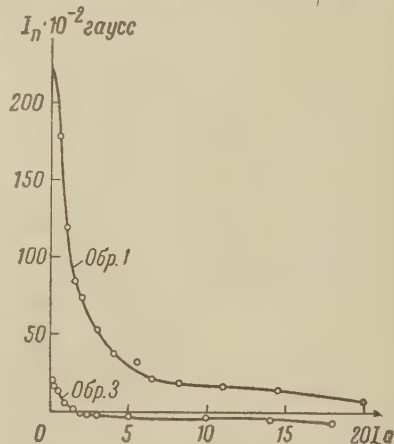


Рис. 2. Размагничивание метеорита в переменном магнитном поле

на долю тэнита (и плессита), шрейберзита и рабдита. Графит в характеристике магнитной фазовости не участвует. Ярдымлинский метеорит содержит железа 92—93%, никеля ~ 6,5%, кобальта около 0,40% и весьма малые количества фосфора, серы, углерода и редкие рассеянные для метеоритов элементы: кремний, алюминий, магний, марганец, галлий, германий и др.

Изучение формы регмаглиптового рельефа и особенностей коры плавления Ярдымлинского железного метеорита показало, что при полете в атмосфере Земли он находился во вращательном состоянии, что могло в некоторой степени отразиться на его магнитных свойствах.

Измерения остаточной намагниченности I_n и магнитной восприимчивости χ производились на астатическом магнитометре. Для исследования магнитных свойств наиболее крупного (127 кг) обломка метеорита был выпилен образец в виде куба с ребром 24 мм с таким расчетом, чтобы охватить как внутреннюю, так и внешнюю поверхность. Остаточная намагниченность и магнитная восприимчивость оказались равными

$$I_n = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ гаусс}; \chi = 1,7 \text{ CGSM}.$$

После этого были выпилены четыре куба с ребром в 10 мм и четыре прямоугольные призмы со сторонами 4; 4; 24,75 мм, которые были подвергнуты магнитным исследованиям. Измерения показали разную величину остаточной намагниченности по поверхности и во внутрь.

Кривые размагничивания в постоянном поле показали, что образец № 4 размагничивается в поле 20 эрст., а образец № 2 — в поле 32,5 эрст. (рис. 1).

В переменном поле образец № 1 размагничивается в больших полях и не меняет своего знака, а образец № 3 меняет знак при малых полях и сохраняет знак и величину намагниченности при больших полях (рис. 2).

По кривым размагничивания в постоянном и переменном полях можно сделать вывод, что метеорит представляет магнитномягкий материал и неоднороден.

Известно, что метеориты при падении на Землю преодолевают значительное сопротивление атмосферы, в результате чего они нагреваются до температур в несколько тысяч градусов, а затем остывают в магнитном поле Земли. Поэтому представляет интерес изучение намагниченности метеорита на разных расстояниях от поверхности (термоостаточной, нормальной или идеальной).

Чтобы найти температуру Кюри ферромагнитных компонентов метеорита, а также определить их намагниченность, образцы предварительно намагничивались электромагнитом, а затем помещались в астатический термоманометр, где нагревались до температур выше точки Кюри, и охлаждались в присутствии магнитного поля Земли. Результаты экспериментов приведены на рис. 3, где по оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — намагниченность в делениях шкалы

Как видно из рис. 3, метеорит представляет собой действительно многофазную систему, причем точка Кюри, равная 580° , выделяется четко, тогда как точка Кюри, равная 350° , судя по изменению угла падения кривой, выделяется нечетко. Найти температуру Кюри для третьей фазы нам не удалось, поскольку нагрев проводился до 720° . При остывании метеорита до 720° до комнатной температуры никаких видимых изменений в величине I_n не наблюдалось.

Для определения температуры Кюри третьей фазы образец был повторно намагнитен электромагнитом, нагревался в астатическом термоманометре до 820° , а затем охлаждался до комнатной температуры в магнитном поле Земли. Как видно из рис. 3 б, при температуре Кюри, равной 765° —

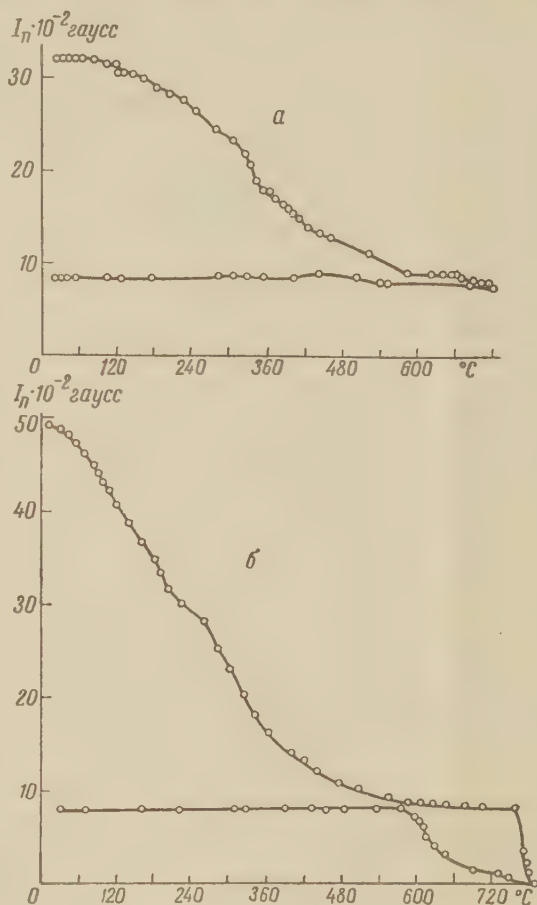


Рис. 3. Зависимость остаточной намагниченности метеорита от температуры

770°, происходит резкое размагничивание метеорита. Эта температура соответствует точке Кюри камасита.

Из хода кривых на рис. 3 можно заметить, что переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное для никеля происходит не скачкообразно, как для камасита и шрейберзита (Fe, Ni, Co)ЗР; поэтому точно определить температуру Кюри никеля трудно. Детальные работы по определению температуры Кюри никеля были произведены Вейссом и сотр., результаты которых согласуются с нашими данными (²).

Температура Кюри, равная 580°, соответствует магнетиту. Однако данные минералогического анализа метеорита указывают на отсутствие магнетита в нем. По химико-минералогическим данным в Ярдимлинском метеорите камасит (Fe, Ni) содержит никеля около 6—7%, а тэнит (Fe, Ni) около 24—25%; имеется также никельсодержащий минерал шрейберзит (Fe, Ni, Co) ЗР.

Поскольку работами Гопкинсона было показано, что 25% сплав никеля с железом является парамагнитным и становится ферромагнитным только после охлаждения до температуры — 50°, можно утверждать, что точка Кюри, равная 580°, не соответствует тэниту, а, следовательно, соответствует шрейберзиту.

При остывании в магнитном поле метеорит приобретает термоостаточную намагниченность, равную намагниченности его внешней части. Таким образом, можно утверждать, что намагниченность внешней части метеорита является термоостаточной, что обуславливается нагревом ее выше точки Кюри, равной 765—770°.

Внутренняя часть метеорита имела температуру ниже, чем температура Кюри камасита, и поэтому не приобрела полной термонамагниченности, о чем свидетельствует ее меньшая намагниченность.

Академия наук
АзербССР

Поступило
23 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Акулов, К. Л. Брюхатов, Метеоритика, в. 1 (1941). ² Р. Борт, Ферромагнетизм, ИЛ, 1956. ³ М. А. Кашкай, Г. Ф. Султанов и др., Изв. АН АзербССР, геол.-геогр. сер., № 1 (1960). ⁴ С. С. Фонтон, Метеоритика, в. 11 (1954). ⁵ П. Н. Чирвинский, Метеоритика, в. 5 (1949).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР В. В. СОБОЛЕВ

ДИФфуЗИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В СРЕДЕ С ЗЕРКАЛЬНО ОТРАЖАЮЩЕЙ ГРАНИЦЕЙ

В заметке автора ⁽¹⁾ была рассмотрена задача о диффузии излучения в полубесконечной среде, состоящей из плоско-параллельных слоев и ограниченной зеркальной поверхностью с коэффициентом внутреннего отражения, равным единице. Эта задача сводится к уравнению

$$B(\tau) = \frac{\lambda}{2} \int_0^{\infty} [Ei|\tau - t| + Ei(\tau + t)] B(t) dt + g(\tau). \quad (1)$$

где $B(\tau)$ — отношение коэффициента излучения к коэффициенту поглощения (на оптической глубине τ); $g(\tau)$ — отношение коэффициента излучения, обусловленного непосредственно источниками излучения, к коэффициенту поглощения; λ — вероятность выживания кванта при элементарном акте рассеяния.

Уравнение (1) может быть решено путем использования преобразования Фурье. Однако в упомянутой заметке для решения этого уравнения был применен другой способ, предложенный автором ранее ⁽²⁾.

В настоящей заметке тот же способ применяется для решения уравнения, являющегося обобщением уравнения (1). Именно, мы считаем, что коэффициент отражения зависит от угла падения. В таком случае вместо уравнения (1) имеем

$$B(\tau) = \frac{\lambda}{2} \int_0^{\infty} [Ei|\tau - t| + K(\tau + t)] B(t) dt + g(\tau), \quad (2)$$

где

$$K(\tau) = \int_0^1 r(\xi) e^{-\tau/\xi} \frac{d\xi}{\xi}; \quad (3)$$

(ξ) — коэффициент отражения; ξ — косинус угла падения ($0 \leq r(\xi) \leq 1$).

Наряду с уравнением (12) рассмотрим уравнение

$$B^*(\tau) = \frac{\lambda}{2} \int_0^{\infty} [Ei|\tau - t| - K(\tau + t)] B^*(t) dt + g(\tau). \quad (4)$$

Обозначая резольвенты уравнений (2) и (4) соответственно через $\Gamma(\tau, t)$ и $\Gamma^*(\tau, t)$ и, действуя так же, как раньше ^(1, 2), получаем следующие уравнения для определения резольвент:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} + \frac{\partial \Gamma^*}{\partial t} = \Phi^*(\tau) \Phi(t), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Gamma^*}{\partial \tau} + \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \Phi(\tau) \Phi^*(t),$$

где $\Phi(\tau) = \Gamma(0, \tau)$, $\Phi^*(\tau) = \Gamma^*(0, \tau)$. Таким образом, задача сводится к нахождению функций $\Phi(\tau)$ и $\Phi^*(\tau)$.

Введем два вспомогательных уравнения, положив в (2) и (4) $g(\tau) = e^{-\tau/\zeta}$. Обозначая решения этих уравнений соответственно через $B(\tau, \zeta)$ и $B^*(\tau, \zeta)$, очевидно, имеем

$$\begin{aligned}\Phi(\tau) &= \frac{\lambda}{2} \int_0^1 [1 + r(\zeta)] B(\tau, \zeta) \frac{d\zeta}{\zeta}, \\ \Phi^*(\tau) &= \frac{\lambda}{2} \int_0^1 [1 - r(\zeta)] B^*(\tau, \zeta) \frac{d\zeta}{\zeta}.\end{aligned}\quad (6)$$

Далее из вспомогательных уравнений получаем

$$\begin{aligned}\frac{\partial B(\tau, \zeta)}{\partial \tau} &= -\frac{1}{\zeta} B^*(\tau, \zeta) + B(0, \zeta) \Phi^*(\tau), \\ \frac{\partial B^*(\tau, \zeta)}{\partial \tau} &= -\frac{1}{\zeta} B(\tau, \zeta) + B^*(0, \zeta) \Phi(\tau).\end{aligned}\quad (7)$$

Введем функцию

$$\rho(\eta, \zeta) = \int_0^\infty B(\tau, \zeta) e^{-\tau/\eta} \frac{d\tau}{\eta \zeta}, \quad (8)$$

характеризующую интенсивность излучения, диффузно отраженного средой при освещении ее параллельными лучами.

Пользуясь уравнениями (7), находим

$$\rho(\eta, \zeta) = \frac{B(0, \eta) B^*(0, \zeta) \eta - B^*(0, \eta) B(0, \zeta) \zeta}{\eta^2 - \zeta^2}. \quad (9)$$

Для определения функций $B(0, \eta)$ и $B^*(0, \zeta)$ получаем уравнения

$$\begin{aligned}B(0, \eta) &= 1 + \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 [1 + r(\zeta)] \frac{B(0, \eta) B^*(0, \zeta) \eta - B^*(0, \eta) B(0, \zeta) \zeta}{\eta^2 - \zeta^2} d\zeta, \\ B^*(0, \eta) &= 1 + \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 [1 - r(\zeta)] \frac{B^*(0, \eta) B(0, \zeta) \eta - B(0, \eta) B^*(0, \zeta) \zeta}{\eta^2 - \zeta^2} d\zeta.\end{aligned}\quad (10)$$

Задача о диффузном отражении света средой, ограниченной зеркальной поверхностью, рассматривалась ранее В. А. Амбарцумяном и автором (см. (3), гл. VII). Уравнения (9) и (10) совпадают с уравнениями В. А. Амбарцумяна, но отличаются от уравнений автора.

Применяя прием, указанный ранее (см. (3), гл. IV), можно также получить новые уравнения для определения функций $B(0, \eta)$ и $B^*(0, \eta)$, а именно

$$B(0, \eta) a(\eta) = 1 + \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 \frac{B(0, \zeta)}{\eta + \zeta} r(\zeta) d\zeta - \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 \frac{B(0, \zeta)}{\eta - \zeta} d\zeta, \quad (11)$$

где

$$a(\eta) = 1 - \frac{\lambda}{2} \eta \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (12)$$

(и аналогичное уравнение для $B^*(0, \eta)$, отличающееся от (11) знаком перед $r(\zeta)$).

Считая функции $B(0, \eta)$ и $B^*(0, \eta)$ известными, мы можем найти функции $\Phi(\tau)$ и $\Phi^*(\tau)$, а значит и резольвенты интегральных уравнений (2) и (4).

Применим преобразование Лапласа к уравнениям (7) и воспользуемся соотношениями (6). Обозначая

$$\int_0^{\infty} \Phi(\tau) e^{-s\tau} d\tau = \overline{\Phi}(s), \quad \int_0^{\infty} \Phi^*(\tau) e^{-s\tau} d\tau = \overline{\Phi}^*(s), \quad (13)$$

получаем

$$\begin{aligned} \overline{\Phi}(s) &= [1 + \overline{\Phi}(s)] \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B^*(0, \eta)}{1 - s^2 \eta^2} [1 + r(\eta)] d\eta - \\ &- [1 + \overline{\Phi}^*(s)] \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{s\eta B(0, \eta)}{1 - s^2 \eta^2} [1 - r(\eta)] d\eta, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Phi}^*(s) &= [1 + \overline{\Phi}^*(s)] \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B(0, \eta)}{1 - s^2 \eta^2} [1 - r(\eta)] d\eta - \\ &- [1 + \overline{\Phi}(s)] \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{s\eta B^*(0, \eta)}{1 - s^2 \eta^2} [1 + r(\eta)] d\eta. \end{aligned}$$

Из (14) при помощи (10) находим

$$[1 + \overline{\Phi}(s)] \left(1 - \lambda \int_0^1 \frac{d\eta}{1 - s^2 \eta^2}\right) = 1 - \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B(0, \eta)}{1 - s\eta} d\eta + \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B(0, \eta)}{1 + s\eta} r(\eta) d\eta. \quad (15)$$

Для вычисления $\Phi(\tau)$ по формуле

$$\Phi(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \overline{\Phi}(z) e^{z\tau} dz \quad (16)$$

следует принять во внимание, что функция $\overline{\Phi}(z)$ имеет точку разветвления $z = -1$ и полюс $z = -k$, где k определяются из уравнения

$$\frac{\lambda}{2k} \ln \frac{1+k}{1-k} = 1. \quad (17)$$

Учитывая также соотношение (11), путем контурного интегрирования получаем

$$\Phi(\tau) = C(k) e^{-k\tau} + 2\lambda \int_1^{\infty} \frac{x e^{-x\tau} A(1/x) dx}{(\lambda\pi)^2 + \left(2x + \lambda \ln \frac{x-1}{x+1}\right)^2}, \quad (18)$$

где

$$C(k) = \frac{k(1-k^2)}{\lambda + k^2 - 1} \left\{ 1 - \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B(0, \xi)}{1 + k\xi} d\xi + \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{B(0, \xi)}{1 - k\xi} r(\xi) d\xi \right\}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} A(\eta) &= 1 + r(\eta) - \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 \frac{B(0, \xi)}{\eta + \xi} [1 - r(\eta) r(\xi)] d\xi - \\ &- \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 \frac{B(0, \xi)}{\eta - \xi} [r(\eta) - r(\xi)] d\xi. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь предполагается, что функция $A(\eta)$ не имеет особенностей, препятствующих переходу от (16) к (18).

Выражение для функции $\Phi^*(\tau)$ получается из (18) заменой $r(\xi)$ на $-r(\xi)$. Отметим два частных случая формулы (18). При отсутствии внутреннего отражения ($r = 0$) получаем

$$C(k) = \frac{k(1-k^2)}{\lambda + k^2 - 1} \left[1 - \frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{\Phi(\xi)}{1+k\xi} d\xi \right] = \left[\frac{\lambda}{2} \int_0^1 \frac{\Phi(\xi)\xi}{(1-k\xi)^2} d\xi \right]^{-1}, \quad (21)$$

$$A(\eta) = 1 - \frac{\lambda}{2} \eta \int_0^1 \frac{\Phi(\xi)}{\eta + \xi} d\xi = \frac{1}{\Phi(\eta)}, \quad (22)$$

где $\Phi(\eta)$ — функция Амбарцумяна. Подставляя (21) и (22) в (18), приходим к формуле, найденной ранее И. Н. Мининым (4).

При полном внутреннем отражении ($r = 1$) имеем

$$C(k) = \frac{2k(1-k^2)}{\lambda + k^2 - 1}, \quad A(\eta) = 2. \quad (23)$$

Подставляя (23) в (18), получаем формулу, найденную ранее автором (1).

Уравнения типа (2) могут встретиться в различных задачах. Укажем две из них.

1. Пусть диффузия излучения в спектральной линии происходит в расширяющейся планетарной туманности или оболочке новой звезды. Будем для простоты считать, что оболочка обладает сферической симметрией и ее толщина мала по сравнению с расстоянием от центра звезды. Примем также, что рассеяние излучения является когерентным и контур коэффициента поглощения прямоугольным. Если оболочка неподвижна, то интенсивность излучения, выходящего через внутреннюю границу оболочки, равняется интенсивности излучения, приходящего от противоположной стороны оболочки (т. е. имеет место «полное внутреннее отражение»). В этом случае задача сводится к уравнению (1). Если же оболочка расширяется, то, вследствие эффекта Доплера, только часть квантов «отражается» от противоположной стороны оболочки. В этом случае задача сводится к уравнению (2), где $r(\xi) = 1 - \frac{v}{u}\xi$ при $\frac{v}{u}\xi < 1$ и $r(\xi) = 0$ при $\frac{v}{u}\xi > 1$ (v — скорость расширения оболочки, u — средняя тепловая скорость атомов). Представляет интерес обобщение уравнения (2) на случай некогерентного рассеяния.

2. Пусть диффузия излучения происходит в водном бассейне. Этот процесс описывается уравнением (2), в котором $r(\xi)$ дается формулой Френеля. Для приближения к реальным условиям представляет интерес обобщение уравнения (2) на случай неизотропного рассеяния.

Поступило
28 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Соболев, ДАН, 129, № 6 (1959). ² В. В. Соболев, ДАН, 116, № 1 (1957); 120, № 1 (1958); Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем. наук, 11, № 5 (1958); Астр. журн., 36, № 4 (1959). ³ В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, М., 1956. ⁴ И. Н. Минин, ДАН, 120, № 1 (1958).

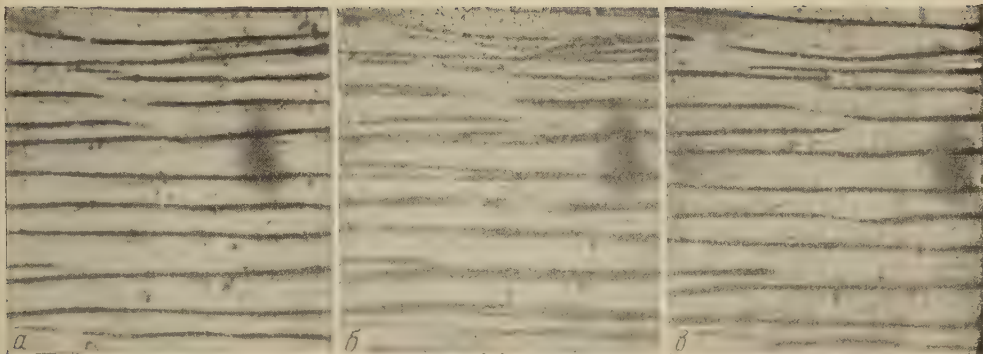


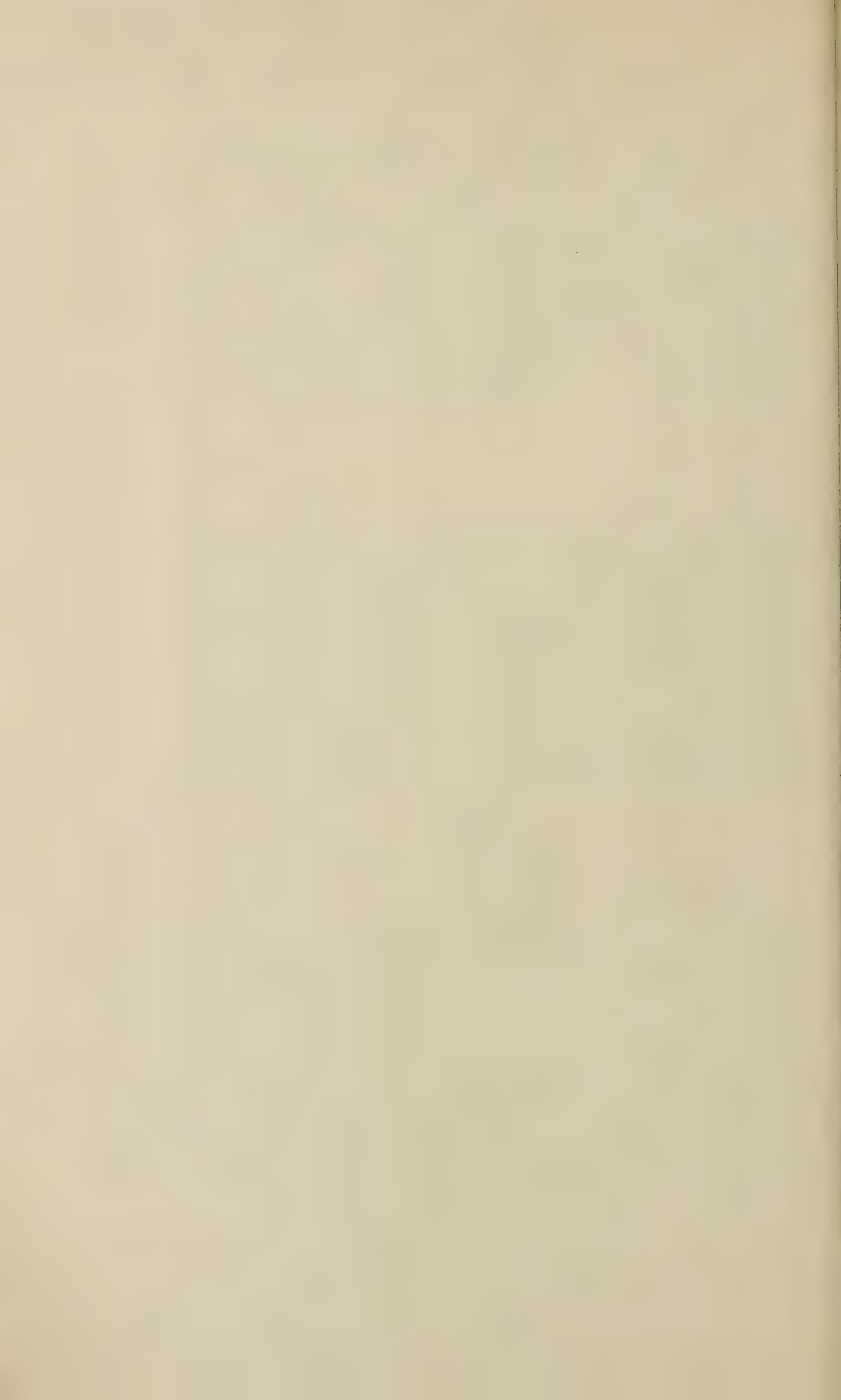
Рис. 1. $a - H = -10$ эрст.; $б - H = 0$; $в - H = 10$ эрст.



Рис. 2. $a - H = -220$ эрст.; $б - H = 0$; $в - H = 220$ эрст.



Рис. 3. $a - H = -200$ эрст.; $б - H = 0$; $в - H = 200$ эрст.



Л. В. КИРЕНСКИЙ и В. А. БУРАВИХИН

О ПОЛЯРНОСТИ ГРАНИЦ ДОМЕНОВ В ТОНКИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 9 VIII 1960)

Введение. За последние годы изучению тонких ферромагнитных пленок уделяется большое внимание (¹⁻¹⁰).

Результаты изучения границ доменов в тонких ферромагнитных слоях в рамках вопроса об их полярности можно свести к следующему:

1. В относительно толстых ферромагнитных пленках изменение вектора намагниченности в граничном слое такое же, как и в массивных кристаллитах. Для 180° -го соседства вектор намагниченности в граничном слое постепенно изменяется на 180° , оставаясь все время в плоскости границы. Такого типа границы, следуя установившейся терминологии, будем называть границами Блоха.

2. В более тонких ферромагнитных пленках вектор намагниченности в 180° -ом граничном слое не лежит в плоскости этого слоя. Структура такой границы может быть самой разнообразной. Такой тип границ будем называть для краткости границами Нееля.

3. В некоторых случаях наблюдаются так называемые двойные граничные слои или сдвоенные границы. Такая граница представляет собой систему из двух очень близко расположенных друг около друга границ. По обе стороны такой границы намагниченность направлена одинаково. При наложении поля против так направленной намагниченности граница явно сдвигается, превращаясь в домен обратной намагниченности.

Экспериментальная часть. Полярность границ доменов изучалась на тонких ферромагнитных пленках, полученных термическим напылением сплава 17% Fe, 80% Ni, 3% Mo в вакууме $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. на стеклянные подложки, нагретые до 350° . Для создания одноосной анизотропии во время получения пленок прикладывалось поле 100 эрст. Толщина полученных пленок определялась на универсальном монохроматоре УМ-2 методом линий равного хроматического порядка (¹¹). Изучение границ доменов проводилось методом порошковых фигур при помощи микроскопа МБИ-6 на предварительно размагниченных пленках.

На рис. 1 представлена доменная структура пленки толщиной 560 Å, характерными двойными граничными слоями. В отсутствие поля эти слои выглядят как почти прямые очень толстые линии. При наложении поля, нормального к плоскости пленки, ясно обнаруживается, что границы действительно двойные, причем полярность их противоположная. Так, в поле -10 эрст. верхняя граница такого двойного слоя выявляется весьма резко отчетливо, тогда как нижняя едва различима, в поле же $+10$ эрст., наоборот, едва различимой оказывается верхняя граница двойного слоя, тогда как нижняя вырисовывается резко и отчетливо. Очевидно, что границы двойном слое в данном случае имеют противоположную полярность и представляют собою границы типа Блоха.

На рис. 2 представлена доменная структура пленки толщиной 1450 Å. В отсутствие поля доменная структура представляет собою почти плоско-

параллельные домены с хорошо выявленными тонкими границами. При наложении нормального к пленке магнитного поля 220 эрст. границы оказываются очень отчетливо выявленными через одну. При наложении прямо противоположно направленного поля той же напряженности наблюдается аналогичная картина с той лишь разницей, что слабо выраженные границы оказываются резко выявленными и наоборот. Таким образом, полярность границ чередуется, что не наблюдается на массивных ферромагнитных кристаллитах. Показанная на рис. 2 закономерность обнаружена на большом числе ферромагнитных пленок. Очевидно, во всех этих пленках граничные слои были типа Блоха.

На рис. 3 представлен иной случай. В пленке толщиной 480 Å в отсутствие поля доменная структура выявлена в виде не очень резких, почти параллельно друг другу идущих границ. При наложении нормального к плоскости пленки магнитного поля напряженностью 200 эрст. линии оказываются выявленными более отчетливо, причем все в одинаковой степени. При наложении прямо противоположного поля той же напряженности картина получается практически идентичной. Такой результат может получиться только в том случае, если граничный слой не является границей типа Блоха. Очевидно вектор намагниченности в таком граничном слое имеет относительно небольшую и в различных местах границы различную нормальную составляющую, которая может только усилиться при наложении такого, сравнительно большого, нормального к поверхности пленки магнитного поля. Наблюдения такого рода границ также были проведены неоднократно.

Выводы. 1. В тонких ферромагнитных пленках сдвоенные границы представляют собою границы Блоха противоположной полярности. Этот вывод находится в согласии с теоретическими исследованиями Качера⁽⁵⁾.

2. Границы Блоха в тонких ферромагнитных пленках имеют чередующуюся полярность. Весьма возможно, что этот факт имеет чисто историческую причину. В момент образования зародыша перемагничивания ограничивающие его границы вполне подобны двойным слоям и, следовательно, должны иметь противоположную полярность. По мере роста зародыша и превращения его в домен нет причин для переполаризации границ, уже получивших вполне определенную полярность. У вновь возникающего зародыша границы, возможно, образуются под некоторым влиянием уже существующих границ, что и предопределяет полярность новых границ.

3. Границы Нееля не имеют резко выраженной полярности и с наложением достаточно сильного магнитного поля, нормального к плоскости пленки, выявляются более отчетливо. Таким образом, наложением нормального к плоскости пленки магнитного поля можно сделать некоторые заключения о характере граничных слоев в ней.

Институт физики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
8 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Bloch, Zs. f. Phys., **74**, 295 (1932). ² L. Neel, C. R., **241**, 533 (1955).
³ H. Williams, R. Sherwood, J. Appl. Phys., **28**, 548 (1957). ⁴ E. E. Huber, D. O. Smith, I. B. Goodenough, J. Appl. Phys., **29**, 294 (1958). ⁵ J. Kaszer, J. Appl. Phys., **29**, 569 (1958). ⁶ H. Stephani, Wissensch. Zs. der Friedrich-schiller-Universität, Jena, Jahrgang, **7**, 1957/1958, Math.-Naturwiss. Reihe, H. 4/5 (1957/1958). ⁷ H. W. Fuller, H. Rubinstein, J. Appl. Phys., **30**, 84 (1959). ⁸ R. M. Moon, J. Appl. Phys., **30**, 82 (1959). ⁹ R. Y. Gomi, J. Odani, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 535 (1960). ¹⁰ H. Rubinstein, H. W. Fuller, M. E. Hale, J. Appl. Phys., **31**, 437 (1960). ¹¹ И. Н. Шкляревский, Оптика и спектроскопия, **5**, 617 (1958).

Л. Л. КРУШИНСКИЙ и П. П. ШОРЫГИН

УЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ УРОВНЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VII 1960)

1. В работе ⁽¹⁾ было показано, что классическая теория применима для описания спектров комбинационного рассеяния (с. к. р.) во всей области возбуждающих частот лишь при весьма больших константах затухания γ_{ev} соответствующих электронно-колебательных осцилляторов. При меньших γ_{ev} решающее значение приобретает учет колебательной структуры уровня возбуждения, последовательно осуществимый лишь в квантовой теории.

Центральное место в квантовой теории рассеяния света молекулами ⁽²⁾ занимает анализ распределения вкладов колебательных подуровней в матричные элементы поляризуемости, определяющие интенсивность линий в спектре. Будем называть вкладом v -го подуровня рассматриваемого уровня электронного возбуждения в матричный элемент поляризуемости a^{mn} (соответствующий колебательному переходу $m \rightarrow n$) величину

$$A_v^{mn} = F(v, \nu) \langle v | M_{0e}(r) | m \rangle \langle v | M_{0e}(r) | n \rangle, \quad (1)$$

где $F(v, \nu) = \frac{2\nu_{ev} - \nu_k + 2i\gamma_{ev}}{\nu_{ev}^2 - \nu^2 - \gamma_{ev} + 2i\gamma_{ev}\nu_{ev} - \nu_k(\nu_{ev} - \nu + i\gamma_{ev})}$ — частотный фактор (ν_{ev} — частота перехода на v -й подуровень возбужденного состояния с m -го подуровня основного состояния; γ_{ev} — ширина v -го подуровня; ν_k — изменение частоты фотона при рассеянии; ν — частота возбуждающего света; $M_{0e}(r)$ — матричный элемент момента перехода, сконструированный из электронных волновых функций; r — междиядерное расстояние). Очевидно, что

$$a^{mn} = \frac{1}{hc} \sum_v A_v^{mn}. \quad (2)$$

Соотношение (2) может быть получено из формулы Крамерса — Гайзенберга, если полную волновую функцию (двухатомной) молекулы рассматривать в адиабатическом приближении. Для простоты мы ограничимся одним уровнем возбуждения и рассматриваем только диагональные элементы тензора поляризуемости*.

2. Выражение (1) значительно упрощается в кондоновском приближении, предполагающем, что $M_{0e}(r) = \text{const}$. При этом $A_v^{mn} = F(v, \nu) M_{0e}^2 B_v^{mn} = F(v, \nu) M_{0e}^2(v, m)(v, n)$, где для интегралов перекрывания колебательных волновых функций принято обозначение $(v, m) = \langle v | 1 | m \rangle$.

Наиболее просто интегралы перекрывания вычисляются при использовании волновых функций гармонического осциллятора, особенно в частном случае, когда потенциальные кривые основного и возбужденного состояний имеют одинаковую форму, но сдвинуты относительно друг

*. Полученные далее результаты нетрудно обобщить и для недиагональных элементов, существенных при изучении резонансного рассеяния.

друга. Используя метод, близкий к описанному Рюаном ⁽³⁾, можно показать, что в этом случае *

$$\begin{aligned} B_v^{00} &= [(v, 0)]^2 = \frac{1}{v!} \exp\left(-\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right) \left(\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right)^v; \\ B_v^{01} &= (v, 0) (v, 1) = \frac{1}{v!} \exp\left(-\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right) \left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \Delta\right)^{2v-1} \left(\frac{\alpha\Delta^2}{2} - v\right); \\ B_v^{02} &= (v, 0) (v, 2) = \frac{1}{v!} \exp\left(-\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right) \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right)^{v-1} \times \\ &\quad \times \left[\left(\frac{\alpha\Delta^2}{2}\right)^2 - 2v \frac{\alpha\Delta^2}{2} + v(v-1)\right], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha = 4\pi^2 c \mu \omega_0 / h$ — параметр, характеризующий форму потенциальных кривых (μ — приведенная масса, ω_0 — частота колебаний ядер); $\Delta = r'_0 - r''_0$ — разность равновесных междядерных расстояний возбужденного и основного состояний.

Величины B_v^{0n} обладают следующим важным свойством;

$$\sum_{v=0}^{\infty} (v, m) (v, n) = \begin{cases} 1, & \text{если } m = n, \\ 0, & \text{если } m \neq n. \end{cases} \quad (4)$$

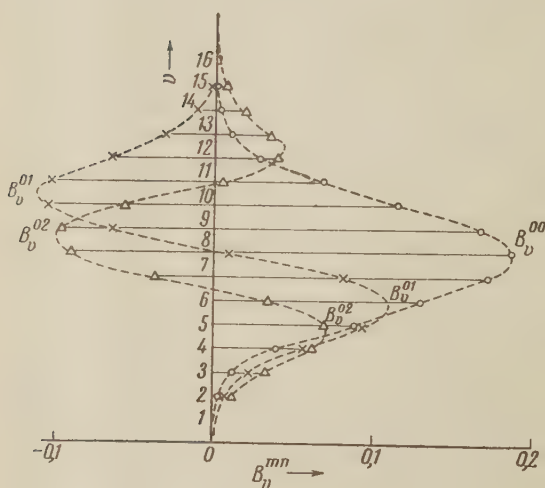


Рис. 1

Этот результат верен при любом выборе колебательных волновых функций, лишь бы они образовывали полную ортонормированную систему.

Очевидно, если $M_{0e}(r) = \text{const}$, то $a^{01} = a^{02} = 0$ при $\Delta = 0$. Напротив, несмещенное рассеяние существует и при $\Delta = 0$ за счет вклада подуровня с $v = 0$.

Распределение вкладов подуровней в матричный элемент a^{00} (без учета частотного фактора) копирует структуру полосы поглощения и характеризуется одним максимумом, вносимым франк-кондоновским под-

уровнем $v^* = E(\alpha\Delta^2/2)$ (символ $E(s)$ означает ближайшее к s целое число). Все $B_v^{00} > 0$ и, в согласии с (4), $\sum_v B_v^{00} = 1$. Франк-кондоновский подуровень v^* , однако, вносит нулевой (близкий к нулю) вклад в a^{01} (и в то же время наибольший по модулю отрицательный вклад в a^{02}). Величины B_v^{01} для групп подуровней, лежащих выше и ниже v^* , имеют противоположные знаки; в согласии с (4) $\sum_v B_v^{01} = 0$. Двум подуровням (v_1 и v_2) отвечают экстремальные значения B_v^{01} (и близкие к нулю значения B_v^{02}); при достаточно больших Δ они расположены симметрично относительно v^* :

$$v_{1,2} = E[1/2(2x^2 \pm 2x + 1)], \quad x = \sqrt{\alpha/2} \Delta. \quad (5)$$

Распределение B^{02} характеризуется тремя экстремумами (два максимума и один минимум).

* Без ограничения общности можно считать, что $m = 0$; $n = 0, 1, 2, \dots$ соответствуют несмещенному рассеянию, основному тону, первому обертому в с. к. р. и т. д.

При нерезонансном возбуждении спектра ($\nu \ll \nu_{ev}$) учет частотного фактора практически не меняет характера распределения вкладов подуровней, а при резонансном возбуждении, наоборот, играет решающую роль (при небольших константах затухания должно наблюдаться резкое преобладание вкладов одного—двух подуровней и вместе с тем значительное усиление обертонов, т. е. приближение к распределению интенсивности, характерному для резонансной флуоресценции).

3. Нетрудно показать, что полученные качественные выводы сохраняются и в том случае, когда форма потенциальных кривых обоих электронных состояний различна. Анализ зависимостей, полученных по методу Маннебака ⁽⁴⁾, приводит к выводу, что изменение формы потенциальной кривой при электронном возбуждении не отражается на числе подуровней, вносящих экстремальные и нулевые вклады, а лишь несколько изменяет их расположение. Типичный пример распределения вкладов подуровней в матричные элементы поляризуемости изображен на рис. 1.

4. Экспериментальные данные ⁽⁵⁾ показывают, что теория, пренебрегающая отступлениями от кондоновского приближения (т. е. зависимостью M_{0e} от r), не может правильно объяснить зависимости интенсивности линии комбинационного рассеяния частоты возбуждающего света на значительных расстояниях от полосы поглощения. В первом приближении можно считать, что

$$M_{0e}(r) = M_{0e}^0(1 + \eta r). \quad (6)$$

Формула (1) тогда принимает вид

$$A_v^{mn} = F(\nu, \nu) (M_{0e}^0)^2 [(v, m) + \eta(v, rm)] [(v, n) + \eta(v, rn)], \quad (7)$$

где $(v, rm) = \langle v | r | m \rangle$.

Рассмотрим влияние зависимости (6) в случае, когда форма потенциальных кривых (парабол) одинакова в основном и возбужденном электронных состояниях. Вычисления приводят к следующим формулам для вкладов подуровней (без учета частотных факторов)*:

$$\begin{aligned} B_v^{00} &= \frac{1}{v!} \left(\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right)^v \exp \left(-\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right) \left[(1 + \eta \bar{r}_0) - \frac{\eta}{\alpha \Delta} v \right]^2; \\ B_v^{01} &= \frac{1}{v!} \left(\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right)^{v-1/2} \exp \left(-\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right) \left(\frac{\alpha \Delta^2}{2} - v \right) \times \\ &\times \left[(1 + \eta \bar{r}_0) \left(1 + \eta \bar{r}_0 + \frac{\eta}{\alpha \Delta} \right) - \frac{\eta}{\alpha \Delta} \left(2 + 2\eta \bar{r}_0 + \frac{\eta}{\alpha \Delta} \right) v + \frac{\eta^2}{\alpha^2 \Delta^2} v^2 \right]; \\ B_v^{02} &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{1}{v!} \left(\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right)^{v-1} \left[\left(\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right)^2 - 2v \frac{\alpha \Delta^2}{2} + v(v-1) \right] \exp \left(-\frac{\alpha \Delta^2}{2} \right) \times \\ &\times \left[(1 + \eta \bar{r}_0) \left(1 + \eta \bar{r}_0 + \frac{\eta}{\alpha \Delta} \right) - \frac{2\eta}{\alpha \Delta} \left(1 - \eta \bar{r}_0 + \frac{\eta}{\alpha \Delta} \right) v + \frac{\eta^2}{\alpha^2 \Delta^2} v^2 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

в этих формулах $r_0 = 1/2 (r'_0 + r''_0)$, $\Delta \neq 0$).

Заметим, что представление $M_{0e}(r)$ в форме (6) допустимо лишь в небольшом интервале r , который, однако, достаточен для вычисления (v, rm) . Если функция $M_{0e}(r)$ не меняет в нем своего знака, то основные особенности распределения вкладов подуровней остаются такими же, как и в кондоновском приближении. В противном случае распределение вкладов более или менее заметно изменяется (появление дополнительных «неактуальных» подуровней и экстремумов). При этом должно иметь место раздвоение полосы поглощения: при $\nu = E[(\alpha \Delta / \eta)(1 + \eta \bar{r}_0)]$ $B_v^{00} \cong 0$.

Учет зависимости $M_{0e}(r)$ (в любой форме) приводит к нарушению суммарной компенсации вкладов A_v^{01} и A_v^{02} , если даже пренебречь различиями ча-

* Интегралы (v, rm) вычислены по методу Вагнера ⁽⁶⁾.

стотных факторов отдельных подуровней. Если исходить из (8), то трудно показать, что

$$\sum_v B_v^{00} = 1 + 2\eta r_0'' + \eta^2 \left(r_0''^2 + \frac{1}{2\alpha} \right);$$

$$\sum_v B_v^{01} = \frac{2\eta}{\sqrt{2\alpha}} (1 + \eta r_0''); \quad \sum_v B_v^{02} = \frac{\sqrt{2}}{2\alpha} \eta^2, \quad (9)$$

т. е. можно считать, что на очень больших расстояниях от области резонанса (плачековская область возбуждения) возникновение линий комбинационного рассеяния 1-го и 2-го порядков определяется отступлениями от кондоновского приближения, тогда как вблизи от области резонанса в большинстве случаев главную роль играют различия в частотных факторах отдельных подуровней, нарушающие суммарную компенсацию вкладов.

5. Расчеты по методу теории возмущений показывают*, что учет ангармоничности колебаний ядер не влияет на общую структуру распределения вкладов подуровней, однако значительно изменяет интенсивность линий комбинационного рассеяния. Ангармоничность колебаний в возбужденном состоянии наиболее существенна вблизи и в области резонанса. Ее влияние проявляется как за счет изменения формы потенциальной кривой (сказывающемся на величинах вкладов и расположении экстремальных подуровней), так и за счет сходимости подуровней (значительно изменяющей частотные факторы). Напротив, в плачековской области ангармоничность возбужденного состояния можно не принимать во внимание. Ангармоничность колебаний в основном состоянии в области резонанса вносит небольшие поправки; в плачековской области ее учет более существен, но не меняет порядка величины интенсивности линии комбинационного рассеяния.

6. В плачековской области возбуждающих частот суммирование вкладов подуровней (7) приводит к следующей формуле для a^{02} :

$$a^{02} = \frac{2}{hc} \frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} (M_{0e}^0)^2 [2\eta r^{02} + (\eta^2 + 2\zeta) (r^2)^{02}] \quad (10)$$

(ν_e — частота максимума полосы поглощения; полагаем, что $M_{0e}(r) = M_{0e}^0(1 - \eta r + \zeta r^2)$). Для гармонических колебаний ядер $r^{02} = 0$, $(r^2)^{02} = \sqrt{2} (q^{01})^2$, где q^{01} — нулевая амплитуда. Поэтому

$$a^{02} = \frac{2}{hc} \frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} (M_{0e}^0)^2 (\eta^2 + 2\zeta) \sqrt{2} (q^{01})^2, \quad (11)$$

$$a^{01} = \frac{2}{hc} \frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} (M_{0e}^0)^2 2\eta (1 + \eta r_0'') q^{01}. \quad (12)$$

Вычисленное по формулам (11) и (12) отношение $(a^{02}/a^{01})^2 \sim 10^{-3}$ для типичных случаев, что согласуется с опытом. Учет ангармоничности сказывается на величинах r^{01} , r^{02} и др., что особенно существенно для a^{02} , однако порядок величин a^{01} и a^{02} при этом не меняется. В другом предельном случае, когда отступлениями от кондоновского приближения можно пренебречь (вблизи от полосы поглощения), численные расчеты показывают, что $(a^{02}/a^{01})^2 \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$, это отношение весьма быстро растет с ростом Δ (при сопоставимых значениях остальных параметров).

Заметим, что в обоих случаях механическая ангармоничность сама по себе не может быть причиной возникновения обертона в с. к. р.

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Поступило

12 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, ДАН, 133, № 2 (1960).
² П. П. Шорыгин, ЖФХ, 25, 341 (1951). ³ J. Ruamps, C. R., 243, 2034 (1957).
⁴ С. Майнбауэр, Physica, 17, 1001 (1951). ⁵ П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский, Материалы X Совещ. по спектроскопии, 1, 215 (1957). ⁶ M. Wagne
Zs. Naturforsch., 14a, 81 (1959).

* В операторе возмущения наиболее существен член, пропорциональный кубу координаты.

Н. А. ПЕРФИЛОВ, З. И. СОЛОВЬЕВА, Р. А. ФИЛОВ и Г. И. ХЛЕБНИКОВ

О ТРОЙНОМ СПОНТАННОМ ДЕЛЕНИИ КЮРИЯ-242

(Представлено академиком Б. П. Константиновым 11 VIII 1960)

К настоящему времени имеются многочисленные работы, посвященные сложному делению тяжелых ядер — с испусканием третьей длиннопробежной α -частицы. В основном исследования проводятся на ядрах, делящихся тепловыми нейтронами: U^{235} , U^{233} , Pu^{239} . Для сложного деления U^{235} известны энергетическое распределение α -частиц, их угловое распределение относительно линии разлета тяжелых осколков, а также вероятность такого типа деления. Нужно отметить, что почти во всех работах приводятся различные значения вероятности сложного деления U^{235} , и лишь условно можно считать, что отношение числа тройных делений к числу двойных равно 1 : 350. Для U^{233} и Pu^{239} вероятность сложного деления выше примерно на 20%.

Имеется некоторое основание считать, что с увеличением энергии нейтронов вероятность сложного деления падает. Правда, экспериментальные данные относятся к изотопу U^{238} . Так, для $E_n = 2,5$ Мэв это отношение равно 1 : 600 и для $E_n = 14$ Мэв оно равно 1 : 1100—1 : 1300. Интересно оценить возможность сложного спонтанного деления ядер.

В настоящей работе исследовалось спонтанное тройное деление кюрия-242. Эксперимент проводился методом фотопластинок. Отношение T_f/T_α для этого изотопа неблагоприятно для введения ядер кюрия внутрь фотослоя.

Для внешнего облучения были изготовлены электролитическим методом 2 слоя диаметром 2 см. Полное количество высаженного вещества в активном слое определено методом абсолютного α -счета и оказалось равным 0,19 и 0,17 μ г.

Для регистрации длиннопробежных α -частиц использовалась мелкозернистая фотоэмульсия типа П-9. Облучение фотопластинок над активным слоем производилось через платиновый фильтр — фольгу толщиной 7 μ . Остаточный пробег α -частиц естественной радиоактивности кюрия, прошедших через фольгу такой толщины, составляет около 5 μ фотослоя. Почернение поверхности фотопластинки, обусловленное этим воздействием, легко удаляется в процессе фотографической обработки. Таким образом, в обработанном фотослое могут быть зарегистрированы лишь длиннопробежные α -частицы.

К настоящему времени просмотрены 2 фотопластинки и в них зарегистрированы 182 α -частицы, имеющие остаточный пробег в эмульсии больше 30 μ . Для каждой из этих частиц вычислена энергия с учетом потерь в фильтре. Полученное энергетическое распределение (см. рис. 1, а) начинается с $E_{\min} = 11$ Мэв — граничная энергия определяется условиями экспери-

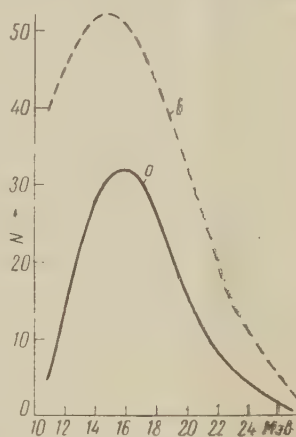


Рис. 1

мента. Затем это энергетическое распределение было исправлено с учетом геометрии опыта (рис. 1, б). Оно, по-видимому, не отличается заметно от данных для U^{235} на тепловых нейтронах как по положению максимума, так и по ширине распределения. Полное число случаев сложного деления было оценено как из окончательного энергетического спектра α -частиц, так и из углового распределения.

Зная число сложных случаев деления, полное количество активного вещества в слое и экспозицию, можно получить вероятность образования α -частиц с энергиями больше 11 Мэв. Искомое отношение оказалось равным $1 : 340 \pm 40$. Если считать энергетическое распределение симметричным относительно наиболее вероятной энергии α -частиц, то можно ввести поправку на ненаблюдаемые в нашем опыте α -частицы с энергией меньше 11 Мэв. Тогда вероятность увеличится примерно до $1 : 300$.

Мы пользуемся случаем выразить глубокую благодарность Б. В. Курча-тову за интерес и большую помощь в постановке настоящей работы.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
30 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Перфилов, Ю. Ф. Романов, З. И. Соловьева, Усп физ. наук, 71, в. 3 (1960). ² В. Н. Дмитриев, Л. В. Драпчинский, К. А. Петр-жак, Ю. Ф. Романов, ЖЭТФ, 38, 998 (1960). ³ З. И. Соловьева, Атомная энергия, 8, 137 (1960). ⁴ Н. А. Перфилов, З. И. Соловьева, Атомная энер-гия, 5, 175 (1958).

В. Т. БОРИСОВ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА ПРИ СОХРАНЕНИИ УСТОЙЧИВОСТИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 4 VIII 1960)

Если на границе раздела фаз температура и концентрация имеют значения, соответствующие равновесной диаграмме состояния сплава, то при перемещении плоского фронта кристаллизации в расплаве создаются неравновесные условия. Диффузионное переохлаждение, согласно теории, изложенной в ⁽¹⁾, в случае роста кристаллов с постоянной скоростью приблизительно равно ширине (по оси температур) области между линиями ликвидуса и солидуса. Эта теория не описывает, в частности, затвердевания таких сплавов, которые не способны заметно переохлаждаться, поэтому целесообразно построить теорию, основанную на требовании, чтобы при кристаллизации сплава все точки его объема сохраняли состояние равновесия. Указанное требование может быть удовлетворено, если допустить, что между жидкой и твердой фазами имеется переходная двухфазная зона, подобно тому как принимается в работе ⁽²⁾. Ниже дается обоснование этому утверждению для случая стационарного режима, когда рост происходит с постоянной скоростью v , рассматриваются свойства двухфазной области и вытекающие отсюда особенности кристаллизации сплава.

Двухфазное состояние среды в каждой точке x будем характеризовать функцией $S(x, t)$ — площадью поперечного сечения жидкой фазы при условии, что площадка размером 1 см^2 ориентирована перпендикулярно скорости роста. Если коэффициент диффузии D не зависит от концентрации растворенного компонента, то уравнение диффузии в жидком объеме (с переменным сечением $S(x, t)$), принадлежащем двухфазной области, имеет вид

$$D \partial (S \partial C / \partial x) + kC \partial S / \partial t = \partial (SC) / \partial t, \quad (1)$$

где k — коэффициент распределения, отвечающий диаграмме состояния сплава, вообще, зависящий от концентрации. Диффузия через твердую фазу здесь не принимается во внимание. Температура $T(x, t)$ в двухфазной зоне, если коэффициент температуропроводности a и $\theta = q/\kappa$ (q — теплота кристаллизации, κ — теплоемкость) не зависят от состава и агрегатного состояния сплава, определяется уравнением

$$a \partial^2 T / \partial x^2 - \theta \partial S / \partial t = \partial T / \partial t. \quad (2)$$

Пусть линии ликвидуса и солидуса — прямые и уравнение первой из них $T = T_A - \alpha C$. В стационарном режиме все функции зависят от $x - vt$. Введем постоянные $\lambda = v/D$, $\varepsilon = D/a$, $C^* = \theta/\alpha$. В дальнейшем будем пользоваться безразмерными функциями и координатой, которые, не изменяя обозначений, определим следующим образом:

$$C/\varepsilon C^* \rightarrow C, \quad T/\theta \rightarrow T, \quad \lambda x \rightarrow x. \quad (3)$$

Безразмерные уравнения диффузии и теплопроводности принимают вид

$$(SC')' + (SC)' - kS'C = 0, \quad T'' + \varepsilon T' + \varepsilon S' = 0; \quad (4)$$

линия ликвидуса

$$T = T_A - \varepsilon C. \quad (5)$$

Вне двухфазной зоны состояние сплава описывается соотношениями

$$C'' + C' = 0, \quad T'' + \varepsilon T' = 0. \quad (6)$$

В отношении двухфазной зоны требование отсутствия переохлаждения означает, что концентрация и температура (4) должны быть связаны уравнением линии ликвидус (5). В частности, $T' = -\varepsilon C'$. Концентрация и температура в жидкой части сплава, удовлетворяющие (6), а также их первые производные должны непрерывно сопрягаться с соответствующими функциями в двухфазной области. Покажем, что при этом в жидкости также не возникает переохлаждения, и, следовательно, весь сплав при кристаллизации остается в устойчивом состоянии.

Если $A_0(T_0, C_0)$ — фигуративная точка сплава на бесконечности (рис. 1), то решения уравнений (6), удовлетворяющие условиям $T = T_A - \varepsilon C$, $T' = -\varepsilon C'$ при $x = 0$ (начало двухфазной зоны совмещено с началом координат), следующие:

$$C = C_0 + \frac{\Delta T}{1 - \varepsilon} e^{-x}, \quad T = T_0 - \frac{\Delta T}{1 - \varepsilon} e^{-\varepsilon x}, \quad \Delta T = T_0 - (T_A - \varepsilon C_0). \quad (7)$$

Переохлаждения в расплаве нет, если $T(x) \geq T_A - \varepsilon C(x)$. Это условие сводится к неравенству $\frac{\Delta T}{1 - \varepsilon} \left(\frac{1 - e^{-\varepsilon x}}{\varepsilon x} - \frac{1 - e^{-x}}{x} \right) \geq 0$ и выполняется при любых $T_0, C_0, \varepsilon, x \geq 0$, если только $\Delta T \geq 0$, т. е. если расплав перегрет.

Из формул (7) можно заключить также, что кристаллизация сплава начинается в точке A_1 , лежащей на линии ликвидуса, определяемой значениями температуры и концентрации

$$T_1 = T_0 - \Delta T / (1 - \varepsilon), \quad C_1 = C_0 + \Delta T / (1 - \varepsilon). \quad (8)$$

Обратимся к рассмотрению двухфазной зоны, имея в виду, что соотношения (8) дают крайние условия для температуры и концентрации в начале зоны при $x = 0$, $S = 1$. Вместе с сечением $S(x, t)$ эти функции определяются соотношениями (4), (5). Если исключить температуру, то должны быть совместными уравнения

$$(SC')' + SC' + (1 - k)S'C = 0, \quad C'' + \varepsilon C' - S' = 0, \quad (9)$$

преобразование которых дает обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, содержащее две произвольные постоянные A и B :

$$p = S - \varepsilon C + A, \quad S + \sigma C + mA = BS^{-\gamma}, \quad (10)$$

где

$$p = C', \quad \sigma = 1 - k/2 - \varepsilon, \quad m = (1 - k/2 - \varepsilon)/(1 - k - \varepsilon), \quad \gamma = (1 - k - \varepsilon)(1 - \varepsilon). \quad (11)$$

Если потребовать, чтобы на границе зоны при $S = 1$ выполнялись приведенные выше условия

$$C = C_1 = C_0 + \Delta T / (1 - \varepsilon), \quad p = p_1 = -\Delta T / (1 - \varepsilon), \quad (12)$$

то постоянные A, B связываются с величинами $C_0, \Delta T$, задающими начальное состояние сплава:

$$A = p_1 + \varepsilon C_1 - 1, \quad B = \frac{k}{2 - 2k - 2\varepsilon} \left(\frac{2 - k - 2\varepsilon}{k} R - 1 \right), \quad R = p_1 + (1 - k)C_1. \quad (13)$$

Уравнения (10) с определенными таким образом постоянными можно назвать уравнениями двухфазной зоны. Они определяют сечение $S(x)$ как функцию концентрации $C(x)$ и зависимость концентрации от координаты. Температура $T(x)$ в этой области линейно зависит от $C(x)$. Написание общего вида решения уравнения (10) не представляет интереса, поскольку последнее не интегрируется в удобной форме, однако численное решение для каждого конкретного сплава может быть построено обычными способами.

Обращаясь к исследованию уравнений (10), выясним прежде всего вопрос о протяженности двухфазной зоны. Началу зоны соответствует $S = 1$. По мере удаления от этой границы концентрация и градиент концентрации изменяются. Они могут принять такие значения, что жидкий сплав в двухфазной зоне целиком превращается в твердую фазу. Сечение $S(x)$ при этом скачком изменяется от некоторого значения S_2 до нуля. Условие, при котором такой скачок возможен, есть условие выполнения массового баланса. Безразмерных переменных оно имеет вид $p + (1 - k)C = 0$. Внося это соотношение в (10), можно найти, что скачок наступает при $S = S_2$

$$S_2^{\gamma+1} = 1 - (2 - k - 2\varepsilon) R/k, \quad (14)$$

следовательно, протяженность переходной области определяется видом диаграммы состояния и начальным состоянием A_0 сплава. Можно показать, что при $S > S_2$ имеет место неравенство $p + (1 - k)C > 0$, т. е. диффузионный поток меньше того значения, которое необходимо для реализации скачка. Это означает, что двухфазная зона устойчива при $S > S_2$. Если $S < S_2$, зона неустойчива.

Кристаллизация сплава заканчивается в точке A_2 , лежащей на линии ликвидуса (рис. 1) при концентрации C_2 , определяемой из (14) и (10):

$$C_2(1 - k - \varepsilon) = -S_2 - A. \quad (15)$$

как и A_1 , фигуративная точка A_2 определяется исходным состоянием A_0 . Фигуративная точка элемента объема сплава, взятого достаточно далеко от фронта кристаллизации, по мере приближения фронта описывает траекторию $A_0A_1A_2$, показанную пунктиром на рис. 1. В отличие от схемы, рассмотренной Г. П. Иванцовым ⁽¹⁾, эта траектория не пересекает линии ликвидуса. Особенностью рассматриваемой схемы является также изменение состава кристаллизующейся жидкости от C_1 до C_2 . Затвердевший сплав состоит из кристаллов переменного состава с содержанием растворенного компонента от kC_1 до kC_2 .

Для количественного описания этого явления следует ввести функцию распределения $L'(C)$ твердого сплава по составу, которая определяется так, что удельный объем dW сплава, имеющий состав в интервале концентраций $C, C + dC$, равен $L'(C)dC$. Очевидно, $L'(C) = L(C/k)$, где $L(C)$ — аналогичная функция распределения по составу кристаллизующейся жидкости. Удельный объем жидкости, кристаллизующейся в интервале $C, C + dC$, равен $-dS = L(C)dC$, поэтому в области, где $S(C)$ непрерывна, $L = -dS/dC$, а с учетом скачка (δ — дельта-функция)

$$L(C) = -dS/dC + S_2\delta(C - C_2). \quad (16)$$

функция распределения $L(C)$, характеризующая сегрегацию примеси в сплаве, непосредственно определяется связью (10) между S и C , которая имеет вид

$$S \frac{dC}{dS} = \frac{k}{2 - 2\varepsilon} \left(\frac{S_2}{S} \right)^{\gamma+1} - 1, \quad (17)$$

на которую подчиняется условиям нормировки

$$\int_0^\infty L(C) dC = 1, \quad \int_0^\infty CL(C) dC = \frac{C_0}{k}, \quad (18)$$

А. Ф. ИЗOTOBA, Т. А. ОГНЕВА и Н. П. СМЕРНОВА

ПРОФИЛЬ ВЕТРА В ПРИВODНОМ СЛОЕ НАД ЛАДОЖСКИМ ОЗЕРОМ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 18 VI 1960)

Исследование профиля ветра в приводном слое необходимо при изучении турбулентного обмена между поверхностью воды и вышележащими слоями воздуха. Экспериментальные данные по вертикальному распределению скорости ветра над водной поверхностью ограничены (¹⁻⁷).

Летом 1959 г. (с 7 VII по 16 VIII) Лабораторией озераведения АН СССР были поставлены наблюдения над вертикальным распределением скорости ветра на Ладожском озере с целью выяснения характера профиля ветра и его зависимости от температурной стратификации, а также определения значений параметра шероховатости.

Наблюдения выполнялись с помощью дистанционных электроконтактных анемометров системы Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова, установленных на мачте высотой около 5 м. Мачта стояла у уреза воды на отлогом берегу о. Ханхипаси, который удален на 5 км и юго-западу от о. Валаам. о. Ханхипаси представляет собой выпуклую сглаженную гранитную глыбу средней ширины 90 м, изогнутую серпом, обращенным вогнутой стороной к северу. Остров покрыт редкой травянистой растительностью, лишайниками и мхами. Максимальная протяженность его с севера на юг достигает 200 м, а с запада на восток 300 м. Площадь острова 3,9 га. Максимальная высота его относительно уровня воды на 9 VIII 1959 г. составляла 8 м при средней высоте 3 м. Рельеф дна у о. Ханхипаси характеризуется крутым равномерным падением с довольно значительными глубинами у самого острова.

Мачта с анемометрами была установлена с южной стороны острова, и ветер ЮВ, ЮЮВ, Ю, ЮЮЗ, ЮЗ, ЗЮЗ и З направлений не подвергался влиянию суши; ЗСЗ, ВЮВ, В и ВСВ ветры были направлены параллельно береговой линии и частично испытывали влияние острова. Ветры СВ, ССВ, С, ССЗ и СЗ направлений проходили над островом, и характер профиля ветра искажался.

Контактные анемометры располагались на уровнях 6,15; 3,15; 1,65 и 0,75 м от основания мачты. Показания их регистрировались самописцем системы ГГО. Обработка проводилась по средним данным регистрации скорости ветра за 60 мин. За время работы получено 246 лент. Для контроля анемометров проводились 4 поверки (сравнение с контрольным ане-

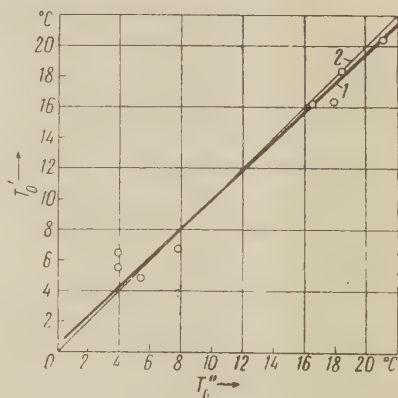


Рис. 1. Связь между поверхностными температурами воды в открытой Ладоге близ о. Ханхипаси (T_0^n) и на посту о. Ханхипаси (T_0^o) (1 — связь температур, 2 — биссектриса)

Таблица 1

Средние величины скорости ветра V по вертикальному профилю и величины параметра шероховатости z_0 без учета термической стратификации и с ее учетом

| Направление ветра | I группа | | | | | | II группа | | | | | | III группа | | | | | | IV группа | | | | | | Средн. взвешенное z_0 , см | |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------------------|------|
| | высота, м | | | z_0 , см | число из-мерений | z_0 , см | высота, м | | | число из-мерений | z_0 , см | высота, м | | | число из-мерений | z_0 , см | высота, м | | | число из-мерений | z_0 , см | | | | | |
| | 6,15 | 3,15 | 1,65 | | | | 0,75 | 6,15 | 3,15 | | | 1,65 | 0,75 | 6,15 | | | 3,15 | 1,65 | 0,75 | | | 6,15 | 3,15 | 1,65 | | 0,75 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ЮВ—ЮЮВ—ЮЮЗ—ЮЗ | 2,6 2,1 — 3,1 | 2,1 1,8 — 2,4 | 1,9 1,8 — 2,0 | 1,6 1,5 — 1,5 | 1,6 31 7 11 | 1,66 9,46 — — | 4,0 3,4 4,8 4,4 | 3,4 3,2 4,1 3,7 | 3,1 3,2 4,1 3,2 | 2,7 2,7 3,0 2,6 | 64 19 3 10 | 0,66 0,06 — — | 6,7 5,8 7,4 — | 5,9 5,4 6,4 — | 5,4 5,2 5,7 — | 4,8 4,5 5,0 — | 17 4 4 — | 0,32 0,06 — — | 7,7 7,7 — — | 7,2 6,7 — — | 6,0 6,0 — — | 1 1 — — | 0,04 0,05 — — | | | |
| ЗСЗ, ЮЮВ—В—ВСВ | 2,5 2,2 3,0 2,5 | 2,0 2,1 2,4 1,9 | 1,8 2,1 2,0 1,7 | 1,6 1,9 2 1,4 | 15 2 10 12 | 3,02 0,00 — — | 4,1 4,1 4,2 4,8 | 3,6 3,8 3,4 4,2 | 3,2 3,2 2,9 3,6 | 2,8 2,9 2,5 3,3 | 30 18 7 13 | 1,83 0,72 — — | 6,0 5,8 6,0 5,9 | 5,5 5,5 6,0 5,2 | 4,9 4,8 5,3 4,6 | 4,4 4,5 4,5 4,6 | 8 3 3 1 | 0,72 0,06 — — | 7,8 7,9 — — | 6,2 5,5 — — | 6,0 6,0 — — | 2 1 — — | 0,11 0,14 — — | | | |
| СВ—ССВ—С—ССЗ—СЗ | 2,7 2,0 3,2 2,8 | 2,1 1,6 2,3 2,1 | 1,8 1,6 1,9 1,9 | 1,5 1,4 1,6 1,5 | 31 5 8 7 | 7,62 — — — | 4,8 5,6 4,2 4,6 | 4,2 5,1 3,5 3,8 | 3,4 3,9 3,0 3,2 | 2,7 2,7 2,5 2,7 | 22 7 3 7 | 6,61 — — — | 8,4 8,8 7,9 7,7 | 7,5 7,9 5,9 6,8 | 5,6 5,9 5,1 4,0 | 4,6 4,6 — — | 3 2 1 — | 7,62 — — — | — — — — | — — — — | — — — — | — — — — | — — — — | 7,1 — — — | | |

метром). Расхождения между показаниями отдельных анемометров не превышали 0,2 м/сек.

Анализ материалов выполнен с учетом направления ветра двумя путями: 1) при осреднении данных без учета термической стратификации и 2) с учетом термической стратификации; последняя определялась разностью ΔT температур воды и воздуха.

Небольшие размеры острова и значительные глубины вблизи уреза воды создают гидрометеорологические условия, характерные для открытого озера, что, например, видно на графике связи поверхностной температуры воды (рис. 1).

При определении условий термической стратификации приняты значения температуры поверхности воды, измеренные у о. Ханхипаси, поскольку в рассматриваемых группах термической стратификации пределы выбраны широкими и условными.

В табл. 1 приводятся средние скорости ветра по вертикальному профилю для трех групп по направлениям ветра и для четырех групп значений скоростей на высоте 0,75 м: I группа—до 2,1 м/сек; II группа—от 2,1 до 3,9 м/сек; III группа—от 4,0 до 5,9 м/сек; IV группа—более 6,0 м/сек. Осреднение профиля скорости ветра с учетом термической стратификации проводилось по группам: $\Delta T < 2^\circ$, $\Delta T > 4^\circ$ и $2^\circ < \Delta T < 4^\circ$, что соответствует равновесным условиям, инверсионным и промежуточным между ними.

Средние профили скорости ветра без учета термической стратификации представлены на рис. 2 (V —скорость ветра, h —высота). Для всех направлений и групп скоростей ветра распределение скорости удовлетворяет логарифмическому закону. Однако градиент скорости увеличивается с усилением ветра и наименьшие значения принимает в воздушном потоке, приходящем со стороны открытой водной поверхности.

В табл. 1 приводятся величины параметра шероховатости z_0 . При

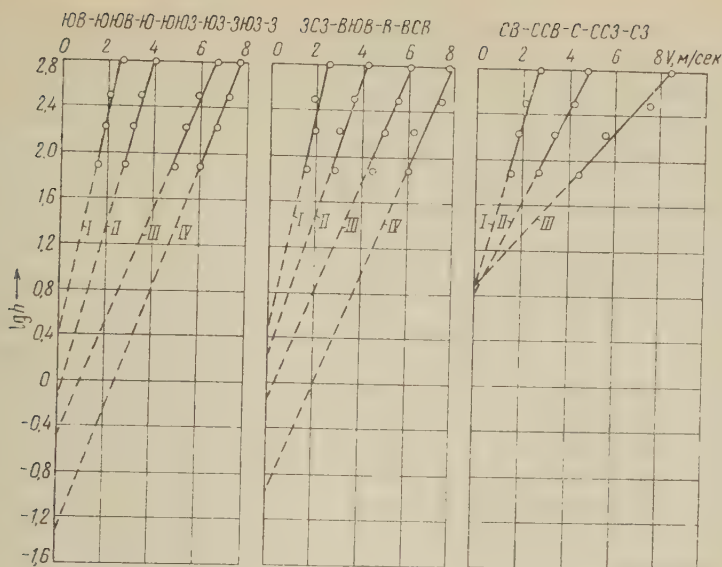


Рис. 2. Средние профили скорости ветра без учета термической стратификации. I, II, III, IV — группы скоростей по табл. 1 (пунктир — экстраполяция до $V = 0$)

скоростях ветра выше 4 м/сек (III группа) для водной поверхности $z_0 = 3$ мм. При прохождении воздушного потока над островом z_0 увеличивается до ~ 7 см, а для потока, проходящего параллельно береговой линии, $z_0 \approx 7$ мм.

Экспериментальными материалами подтверждено существенное влияние термической стратификации на профиль ветра над поверхностью суши, и в настоящее время общепризнано, что в приземном слое воздуха выполняется обобщенный степенной закон Лайхтмана. Материалы наблюдений над водными поверхностями с учетом термической стратификации, как правило, не анализируются. Между тем над водными поверхностями в некоторые периоды года наблюдаются значительные контрасты температур поверхности воды и воздуха, что имело место и над Ладожским озером в период наблюдений.

На рис. 3 представлены средние профили ветра при разных его скоростях с учетом термической стратификации. Термическая стратификация, как видно на рис. 3, оказывает влияние на профиль ветра. При инверсии

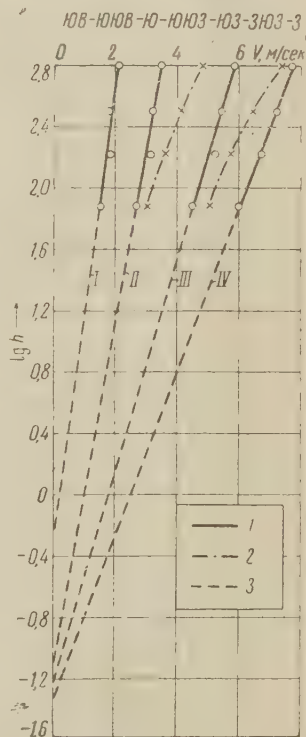


Рис. 3. Средние профили скорости ветра, построенные с учетом термической стратификации (1 — равновесные условия, 2 — условия инверсии, 3 — экстраполяция до $V = 0$); I, II, III, IV — группы скоростей по табл. 1

отмечается отклонение профиля ветра от логарифмического закона в сторону больших значений градиента скорости ветра по сравнению с равновесными условиями, когда довольно строго выполняется логарифмический закон. Параметр шероховатости по данным о скорости ветра, определен-

ный при равновесных условиях, значительно меньше, чем определенный без учета термической стратификации. Величина его над водной поверхностью при наиболее распространенных скоростях ветра менее 1 мм, причем отмечается тенденция к уменьшению z_0 с увеличением скорости ветра (табл. 1). Приведенные в литературе данные по этому вопросу противоречивы, что, по-видимому, связано с характером волнообразования на водоеме, зависящем от размеров последнего.

Лаборатория озероведения
Академии наук СССР

Поступило
16 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Гоптареv, Тр. Гос. океаногр. инст., в. 37, 128 (1957). ² П. П. Кузьмин, Тр. Гос. океаногр. инст., в. 1/3, 224 (1947). ³ П. П. Кузьмин, Тр. Гос. гидролог. инст., в. 11, 67 (1941). ⁴ Т. А. Огнева, Тр. Главн. геофиз. obs., в. 59 (121), 61 (1956). ⁵ А. И. Соркина, В. П. Грачева, Тр. Гос. океаногр. инст., в. 38, 26 (1957). ⁶ G. Neumann, Zs. f. Meteorologie, H. 7/8, 193 (1948). ⁷ S. Hays, Quart. J. Roy. Meteorolog. Soc., 81, № 349 (1955).

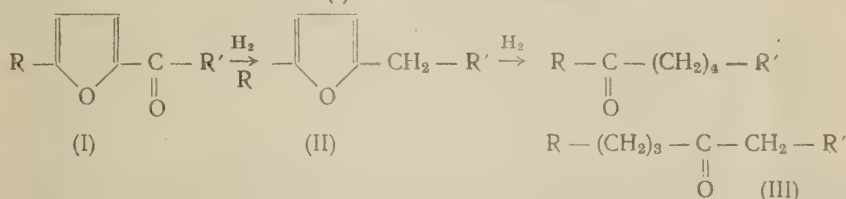
И. Ф. БЕЛЬСКИЙ, член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН
и Г. К. ВАСИЛЕВСКАЯ

ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

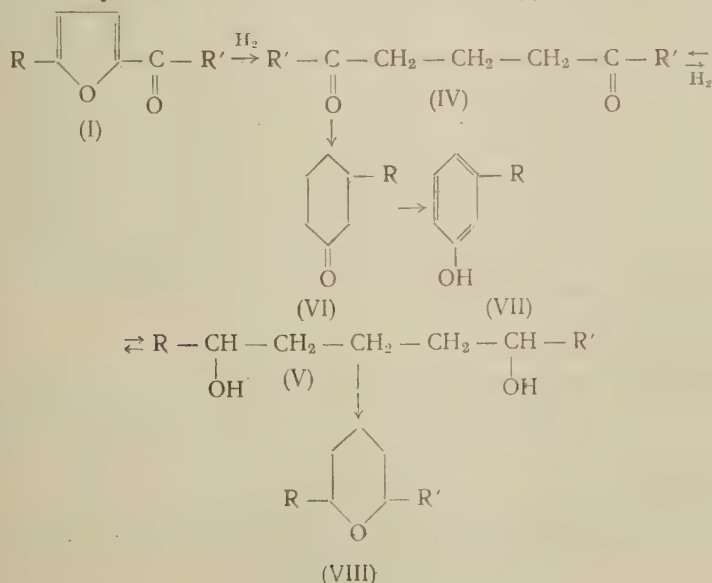
ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-АЛКИЛ-5-АЦИЛФУРАНОВ В 2,6-ДИАЛКИЛТЕТРАГИДРОПИРАНЫ

2-Алкил-5-ацилфураны (I) при каталитическом гидрировании в паровой фазе могут подвергаться превращениям в двух направлениях:

1. Сначала может восстанавливаться карбонильная группа в группу H_2 , что приводит к образованию 2,5-диалкилфуранов (II). Последние могут затем подвергаться гидрогенолизу в алифатические кетоны (III). Такое течение реакции наблюдается, например, на скелетном $\text{Cu} - \text{Al}$ -катализаторе (1), $\text{Ni} - \text{ZnO}$ и $\text{Ni} - \text{CdO}$ (2):



2. До восстановления карбонильной группы происходит гидрогенолиз фуранового цикла. Способностью проводить реакцию в этом направлении обладают платиновые катализаторы, например платина на угле и платина на асбесте. Нами установлено, что фурановый цикл в 2-алкил-5-ацилфуранах при гидрировании на платине расщепляется исключительно по $\text{C}-\text{O}$ -связи, находящейся по соседству с карбонильной группой (3). Образующиеся в результате этого 1,5-дикетоны (IV) в условиях парофазного гидрирования подвергаются циклизации в моно- и дизамещенные гомологи циклогексаноны (VI) или фенола (VII). На платинированном угле при 300°C алкилфенолы получают с выходами 50—60% (4):

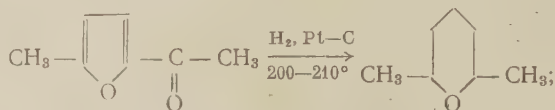


Нами было показано, что если гидрирование 2-алкил-5-ацилфуранов проводить при температурах 200—230°, то в продуктах реакции фенолы практически отсутствуют, а вместо них катализат содержит гомологи циклогексанона и циклогексанола. В настоящей работе впервые сообщается об образовании 2,6-диалкилтетрагидропиранов при гидрировании 2-алкил-5-ацилфуранов на платиновом катализаторе.

1,5-Дикетоны, образующиеся как первичные продукты гидрогенолиза 2-алкил-5-ацилфуранов, могут или циклизоваться в шестичленные карбоциклические соединения (⁴), или в зависимости от температурных условий гидрироваться в соответствующие 1,5-алкандиолы (V), которые в результате внутримолекулярного отщепления воды дают тетрагидропираны (VIII). Равновесие дикетон \rightleftharpoons диол с понижением температуры сдвигается в сторону диола, откуда следует, что образованию тетрагидропиранов будет благоприятствовать пониженная температура. Действительно, как показали наши опыты, с наибольшим выходом тетрагидропираны образуются при 200—220°; при 300—350° тетрагидропираны в продуктах реакции практически отсутствуют.

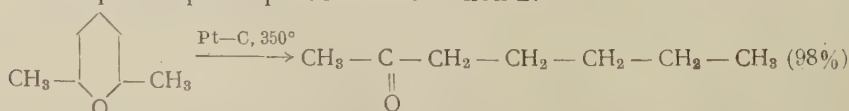
Другим условием, благоприятным для более глубокого превращения 1,5-дикетонов в 1,5-диолы является повышение давления водорода в реакции гидрирования. Однако проведенные нами опыты по гидрированию на Pt — C 2-метил-5-ацетилфурана в проточной системе при давлении водорода 50 атм. показали, что в этих условиях первичной реакцией является не гидрогенолиз фуранового цикла, а восстановление карбонильной группы с последующим гидрированием и гидрогенолизом фуранового кольца (⁵).

Превращение 2-метил-5-ацетилфурана в 2,6-диметилтетрагидропиран. Гидрирование 2-метил-5-ацетилфурана (т. кип. 68—69° (VII); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 1,0655) на Pt — C при 200—210° и обыкновенном давлении с объемной скоростью 0,1 час⁻¹ дает 2,6-диметилтетрагидропиран с выходом 25—35 %:



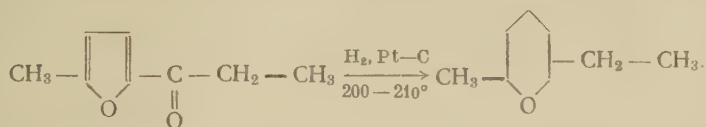
2,6-диметилтетрагидропиран содержался во фракции с т. кип. 111—113°. Показатель преломления этой фракции колебался от n_D^{20} 1,4195 в опыте, проведенном при 200°, до n_D^{20} 1,4220 в опыте при 220°. Это указывало на присутствие во фракции каких-то других веществ, кроме 2,6-диметилтетрагидропирана. Спектральным анализом во фракции, выкипающей в пределах 111—113°, был обнаружен толуол. Как нами было показано ранее (⁴), последний получается восстановлением *m*-крезола, который в свою очередь образуется циклизацией гептандиона-1,5-первичного продукта гидрогенолиза 2-метил-5-ацетилфурана. Для получения 2,6-диметилтетрагидропирана в более чистом состоянии фракция с т. кип. 111—113° была подвергнута гидрированию на Pd — C при 180° в проточной системе с целью превращения содержащегося в ней толуола в метилциклогексан. После разгонки катализата на эффективной колонке над натрием выделенный 2,6-диметилтетрагидропиран обладал следующими свойствами: т. кип. 112—113° (750), d_4^{20} 0,8384; n_D^{20} 1,4180.

2,6-Диметилтетрагидропиран был подвергнут затем изомеризации на Pt — C в паровой фазе при 350° в гептанон-2:



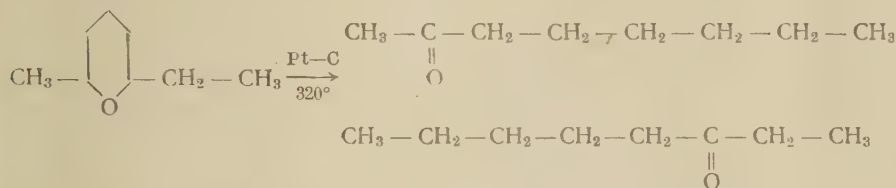
Полученный гептанон-2 обладал следующими свойствами: т. кип. 148—150° (745), n_D^{20} 1,4096; d_4^{20} 0,8160; семикарбазон, т. пл. 121°.

Превращение 2-метил-5-пропионилфурана в 2-метил-6-этилтетрагидропиран. 2-Метил-5-пропионилфуран (т. кип. 68—70°(3); n_D^{20} 1,5032; d_4^{20} 1,0394) подвергался гидрированию по проточному методу на Pt — С при 200—210°:

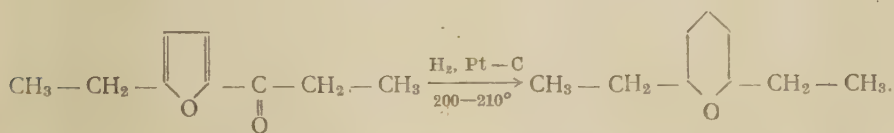


2-Метил-6-этилтетрагидропиран, полученный с выходом около 20%, содержался во фракции с т. кип. 133—136°; d_4^{20} 0,8485 и n_D^{20} 1,4300. Спектральным анализом в этой фракции были обнаружены следы этилбензола и ортоксилола. Несомненно, что эти углеводороды образовались таким же путем, какой выше был указан для образования толуола при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана.

Изомеризация 2-метил-6-этилтетрагидропирана в паровой фазе на Pt — С при 320° дала смесь октанона-2 и октанона-3:

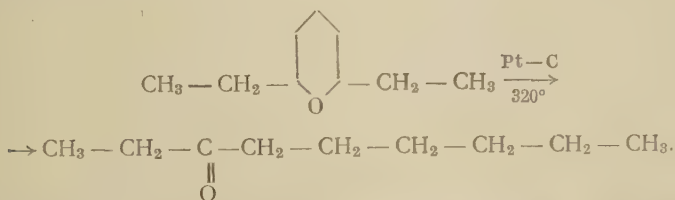


Превращение 2-этил-5-пропионилфурана в 2,6-диэтилтетрагидропиран. 2,6-Диэтилтетрагидропиран был получен нами с выходом около 20% при гидрировании 2-этил-5-пропионилфурана (т. кип. 107—108°(16); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,0152), в проточной системе на Pt — С при 200—210°:



2,6-Диэтилтетрагидропиран содержался во фракции с т. кип. 155—158°; d_4^{20} 0,8489; n_D^{20} 1,4353.

В результате изомеризации этой фракции в паровой фазе на Pt — С при 320° был получен с выходом 90% нонанон-3, т. кип. 190—191° (755), d_4^{20} 0,8230; n_D^{20} 1,4210:



Не исключено, что полученные нами тетрагидропираны содержали примесь незначительного количества углеводородов циклогексанового ряда, соответствующих ароматическим углеводородам, образующимся в качестве побочных продуктов при гидрогенолизе 2-алкил-5-ацилфуранов на Pt — С (см. выше). Это тем более вероятно, что температура, при которой идет образование тетрагидропиранов, благоприятна также и для превращения бензольного кольца в циклогексановое.

В заключение следует подчеркнуть, что дальнейшее изучение реакции гидрирования кетонов фуранового ряда может дать новый общий метод синтеза труднодоступных гомологов тетрагидропирана.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 X 1960

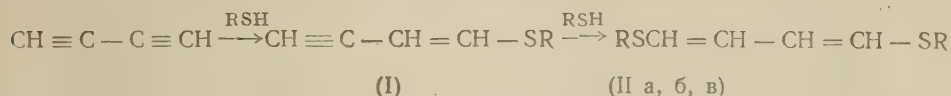
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **131**, 109 (1960). ² Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ЖОХ, **29**, 1096 (1959). ³ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **127**, 359 (1959). ⁴ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Г. К. Василевская, ДАН, **132**, 861 (1960). ⁵ Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **131**, 1117 (1960).

А. В. БОГДАНОВА, член-корреспондент АН СССР М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ
и Г. И. ПЛОТНИКОВА

СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНА
И ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,4-БИС-(АРИЛТИО)-БУТАДИЕНОВ-1,3
И ИХ ДИСУЛЬФОНОВ

В ранних работах нами (1-3) было изучено взаимодействие диацетилена со спиртами и меркаптанами и показана ступенчатость этого взаимодействия. С меркаптанами вначале образуются этинилвиниловые тиоэфиры, а затем 1,4-бис-(алкил, арил)-тиобутадиены-1,3. При этом было найдено, что 1-я стадия реакции протекает преимущественно по ионному, 2-я стадия — главным образом по свободнорадикальному механизму (2-4):



При спектроскопических исследованиях выделенных производных диацетилена мы ⁽⁵⁾, а затем и другие авторы ⁽⁶⁾ обнаружили образование смесей стереоизомеров 1,4-бис-(алкил, арил)-тиобутадиенов-1,3, что побудило нас заняться изучением синтезов на основе диацетилена с точки зрения их стереонаправленности, тем более, что до последнего времени этот вопрос совершенно не изучался. Известны работы по изучению условий стереонаправленных синтезов на основе ацетилена и винилацетилена ^(7, 8) и работы Труса ⁽⁹⁾ с описанием ионного присоединения меркаптанов к моноацетиленам. Авторами делается вывод о том, что эта реакция следует правилу транснуклеофильного присоединения. Стереохимия реакций присоединения к замещенным ацетиленам изучалась Назаровым и Бергельсоном ⁽¹⁰⁾. Авторы нашли, что в ионных условиях эта реакция протекает с образованием дис-олефиновых производных, а в свободно-радикальных она не стереоспецифична и зависит от заместителей. Ингоффен ⁽¹¹⁾ изучал стереохимию синтеза 1,4-бис-(ацетокси)-бутадиенов-1,3; выделенные при этом 3 изомера доказаны спектроскопически и диеновым синтезом. Недавно одним из нас с Прилежаевой и Цымбал ⁽¹²⁾ изучена стереохимия реакции присоединения бутилмеркаптана к этинилвинилтиобутиловому эфиру и было найдено, что в ионных условиях эта реакция протекает аналогично моноацетиленовым замещенным, т. е. следует правилу транс-присоединения ⁽⁹⁾. Изомеры 1,4-бис (бутилтио)-бутадиенов-1,3 авторы характеризовали в виде сульфонов, полученных разделением окисленной смеси первых. В работе одного из нас с Чекулаевой и Кондратьевой ⁽¹³⁾ также показана справедливость этого правила для синтеза в ионных условиях N-содержащих производных диацетилена.

Целью нашего исследования было изучение условий стереонаправленности синтезов 1,4-бис-(арилтио)-бутадиенов-1,3 на основе диацетиленов и арилмеркаптанов, выделение их стереоизомеров, а также исследование некоторых их свойств и превращений. Для этого мы выбрали тиофенол, образующий с диацетиленом кристаллические 1,4-бис-(фенилтио)-бутадиены-1,3. Синтез этих соединений мы проводили в условиях ионного и радикального присоединения, а также при одновременном воздействии обоих факторов (табл. 1). Были выделены 2 кристаллических продукта, подвергав-

шиеся окислению, изомеризации и оптическому исследованию. Один из выделенных продуктов оказался индивидуальным цис-цис-изомером 1,4-бис-(фенилтио)-бутадиена-1,3 (IIa), а второй — смесью, содержащей 80% IIб и 20% IIв. Эта смесь была разделена после окисления в условиях,

Таблица 1

| № п. п. | Катализатор, растворитель | Т-ра опыта, °С | Продолж., час | Выход, % | Т. пл. II, °С |
|---------|--|----------------|---------------|----------------|----------------------------|
| 1 * | КОН, гидрохинон, диоксан, спирт | 30—35 | 12 | 40,0 | 81—82 IIa |
| 2 ** | Кислород воздуха, гептан | 70 | 12 | 43,7 | 40—41 IIб и в |
| 2 а | » » » | 35 | 12 | 8 19,7 | 40—41 IIб и в 81—82 IIa |
| 3 *** | КОН, кислород воздуха, диоксан, спирт | 35—70 | 9 | 26,2± ±23,1 | 81—82 IIa 40—41 IIб и в |
| 4 ** | Кислород воздуха, гептан (из этинилвинилтиофенилового эфира) | 70 | 12 | 80,0 на I | 40—41 IIб, в |

* Кристаллы IIa, выпавшие при охлаждении колбы до комнатной температуры, были отфильтрованы, промыты водой и перекристаллизованы из спирта, как и во всех случаях, до неизменяющейся температуры плавления.

** Смесь IIб, в выделена кристаллизацией из спирта остатка, после удаления гептана и тиофенола в вакууме.

*** Реакцию проводили при 35° в течение 6 час., смесь оставляли на ночь при комнатной температуре и затем нагревали при 70° 3 час. Выделение IIa как в опыте 1. Из диоксанового раствора водой высажено некристаллизующееся масло, из которого разгонкой в вакууме получена смесь IIб и в.

Таблица 2

| Выделенный стереоизомер Ar = C ₆ H ₅ | Т. пл., °С | Приписываемая конфигурация | Найдено, % | | | Вычислено, % | | |
|---|-----------------|-------------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|------|-------|
| | | | C | H | S | C | H | S |
| ArS = SAr IIa | 81—82 | цис-цис | 71,14 71,23 | 5,20 5,42 | 23,64 23,89 | 71,06 | 5,21 | 23,71 |
| ArS = SAr IIб | 40—41 | смесь транс-транс и цис-транс | 71,11 70,88 | 5,42 5,37 | 23,70 23,68 | 71,06 | 5,21 | 23,61 |
| ArSO ₂ = SO ₂ Ar IIIa | 157,3— 157,8 | цис-цис | 57,24 57,38 | 4,18 4,24 | 19,10 19,15 | 57,16 | 4,21 | 19,17 |
| ArSO ₂ = SO ₂ Ar IIIб | 188— 189 | транс-транс | 57,15 57,00 | 4,36 4,45 | 19,13 18,99 | 57,16 | 4,21 | 19,17 |
| ArSO ₂ = SO ₂ Ar IIIв | 112,5— 113 | цис-транс | 57,31 57,45 | 4,21 4,24 | 19,18 19,07 | 57,16 | 4,21 | 19,17 |

исключающих изомеризацию. В результате были выделены все три возможных изомера 1,4-бис-(фенилсульфон)-бутадиена-1,3 (IIIa, б, в) и исследованы их стереохимические превращения. Выделенным стереоизомерам (табл. 2) мы приписываем конфигурации на основании их физических свойств и изомерных превращений по следующей схеме, где Ar = C₆H₅.

Цис-цис-структура (IIa) доказана количественно протекающей изомеризацией его при нагревании или под влиянием J₂ и освещения

в смесь IIб и в, что характерно для 1,4-бисзамещенных бутадиенов-1,3^(7,11), а также получением из (IIa) сульфона (IIIa) с количественным выходом. Продукт с т. пл. 40—41° является смесью IIб и в, что доказывается образованием при его окислении сульфонов, легко разделяемых на IIIб и IIIв, подобно другим бутадиеновым сульфонам⁽¹¹⁾. Соотношение температур плавления выделенных изомеров IIa, б, в и IIIa, б, в характерно для изученных ранее⁽⁷⁻¹³⁾ замещенных бутадиенов-1,3, т. е. самым низкоплавким оказался цис-транс-, а самым высокоплавким — транс-транс-изомер.

Смешанные пробы не дают депрессии точки плавления, а плавятся в широких температурных интервалах. Гладко протекающая изомеризация с J_2 ^(7, 11) IIIa и IIIв в IIIб также подтверждает правильность приписанных структур.

В у.-ф. спектрах все выделенные изомеры имеют полосу поглощения в области 240 мμ, что подтверждает их бутадиеновую структуру. В и.-к. спектрах найдены полосы поглощения для IIIa при 702 и 760 см⁻¹, отсутствующие в спектре IIIб, для IIIб — очень интенсивная полоса при 992 см⁻¹, отсутствующая в спектре IIIa. И.-к. спектры IIIв содержат полосы поглощения при 697, 765 и 992 см⁻¹, являющиеся общими для IIIa и IIIб. Все найденные полосы поглощения характерны для геометрических изомеров бутадиеновых производных, изученных ранее⁽¹¹⁻¹³⁾.

Таким образом, изучение синтезов на основе диацетилена и тиофенола, проведенных в различных условиях, показало возможность проведения их стереонаправленно. Так, в ионных условиях (опыт 1) нами осуществлен стереоспецифический синтез цис-цис-1,4-бис-(фенилтио)-бутадиена-1,3 (IIa), а в условиях свободнорадикального присоединения тиофенола к диацетилену и в смешанных условиях получена смесь всех трех изомеров, содержание которых зависит от температуры опыта (опыты 2 и 2а). Свободнорадикальное присоединение тиофенола к этинилвинилтиофениловому эфиру (I), гладко образуящему индивидуальный бис-меркурацетиленид (Ia), приводит к образованию смеси IIб и в (опыт 4).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие диацетилена с тиолами в ионных условиях состоит в присоединении 2 молекул тиола к обоим ацетиленовым связям, подобно присоединению тиолов к моно-^(9, 10) и дизамещенным⁽¹⁰⁾ ацетиленам, т. е. по правилу «транснуклеофильного присоединения» и согласуется с выводами, сделанными для реакции присоединения бутилмеркаптана к этинилвинилтиобутиловому эфиру⁽¹²⁾. В условиях свободнорадикального взаимодействия диацетилена с тиофенолом описываемая реакция протекает нестереоспецифично, с образованием смеси изомеров.

Диацетилен и этинилвинилтиофениловый эфир (I) синтезированы по описанному нами методу⁽¹⁾. Бисмеркурацетиленид $Hg(C \equiv C - CH = CH - SC_6H_5)_2$ (Ia) приготовлен, как описано^(2, 12), с выходом 75%, т. пл. Ia 167,5—168° (из толуола).

Найдено %: C 46,78; H 2,90; S 12,24
 $C_{20}H_{14}S_2Hg$. Вычислено %: C 46,28; H 2,72; S 12,33

Синтез стереоизомерных 1,4-бис-(фенилтио)-бутадиенов-1,3. Стереозы IIa, б и в проводились из диацетилена (4 г) и тиофенола (18 г) (молекулярное отношение 1 : 2) в колбе с мешалкой и термометром. Данные наиболее типичных опытов собраны в табл. 1, характеристика выделенных изомеров — в табл. 2. В опыте 4 исходными продуктами являлись этинилвинилтиофениловый эфир (3 г) и тиофенол (4,1 г). Продукт с т. пл.

81—82° (IIa) — белые игольчатые кристаллы, устойчивые при хранении при комнатной температуре и не изменяющиеся при плавлении. Продукт с т. пл. 40—41° (IIб и в) — бесцветные блестящие пластинки, перегоняется при 200—201° (2,5 мм); при хранении быстро темнеет, превращаясь в масло, из которого выпадают кристаллы дифенилдисульфида с т. пл. 58,5—59°.

Получение цис-цис-1,4-бис-(фенилсульфон)-бутадиена-1,3 (IIIa). К 0,5 г (0,0018 моля) IIa в 7 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении до (—5) — (+3°) прибавлялось 0,36 г (0,006 моля) перуксусной кислоты. Смесь перемешивалась еще 12 час., осадок IIIa был отфильтрован, промыт эфиром и перекристаллизован из спирта. Выход IIIa 0,55 г (91,6% от теории). Т. пл. 157,3—157,8° (табл. 2).

Разделение смеси цис-транс- и транс-транс-изомеров (IIб и в). В описанных выше условиях из 0,5 г продукта с т. пл. 40—41° получено всего 0,5 г (84% от теории) дисульфонон. Первоначально выпавший из реакционной массы осадок был отделен, промыт водой и перекристаллизован из спирта. Т. пл. IIIб 188—189°, вес 0,4 г, что составляет 80% смеси выделенных сульфононов. Из раствора серного эфира, получено 0,09 г (18%) IIIв с т. пл. 112,5—113° (из спирта).

Изомеризация цис-цис-1,4-бис-(фенилтио)-бутадиена-1,3 (IIa). 1,5 г IIa нагревались в колбе с обратным холодильником 30 мин. при 200°. После охлаждения, продукт перекристаллизован из спирта, т. пл. 40—41° (IIб и IIв), выход его 1,4 г (93%).

| | | |
|-------------------|-----------|---|
| | Найдено | %: С 70,61; 70,55; Н 5,27; 5,19; S 23,49; 23,57 |
| $C_{16}H_{14}S_2$ | Вычислено | %: С 71,06; Н 5,21; S 23,71 |

0,10 г IIa в 2 мл диоксана с кристалликом J_2 облучали лампой дневного света при 25—30° в течение 1,5 час. После удаления диоксана, промывки водой и кристаллизации из спирта было получено 0,095 г (95%) продукта с т. пл. 40—41°. При более продолжительном облучении, выход продукта уменьшался, а из остатка был выделен дифенилдисульфид с т. пл. 58—59°. Изомеризация IIa происходила также при перегонке его в вакууме.

Изомеризация цис-цис-1,4-бис-(арилсульфон)-бутадиена-1,3 (IIIa). 0,1 г IIIa в диоксане с J_2 оставлено на солнечном свете в течение 2 дней. Выделено 0,99 г IIIб с т. пл. 188—189° (из спирта), не дающего депрессии с аналитически чистым препаратом IIIб.

Изомеризация цис-транс-1,4-бис-(фениларилсульфон)-бутадиена-1,3. Из 0,05 г IIIв с т. пл. 112,5—113° в диоксане с J_2 после облучения кварцевой лампой в течение 3 час. выделено 0,05 г IIIб с т. пл. 188—189°, не дающего депрессии с аналитически чистым IIIб.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114 1250, (1957); Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 320. ² А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, 120, 301 (1958). ³ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, ДАН, 124, 107 (1959). ⁴ И. И. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 29, 3223, 3227 (1959). ⁵ М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1279. ⁶ М. И. Батуев, Л. И. Шмонина, А. Д. Матвеева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 3. ⁷ F. Straus, Ann., 342, 214 (1905). ⁸ K. Lund, L. Zechmeister, J. Am. Chem. Soc., 76, 2308 (1954). ⁹ W. Truce et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 695, 2756 (1956); 79, 1770, 5311 (1957); 81, 4931, 5795 (1959). ¹⁰ И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 896, 1067. ¹¹ Н. Н. Inhoffen, J. Heilmann-Trosien, H. Krämer, Ber., 90, 187 (1957). ¹² Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цимбал, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, № 9, 3153 (1960). ¹³ М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин ДАН, 135, № 1 (1960).

А. К. ЗЕФИРОВА и А. Е. ШИЛОВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛОВ АЛЮМИНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ТИТАНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 VII 1960)

Недавно в ряде работ (¹⁻³) было показано, что при взаимодействии алкилов алюминия с дициклопентадиенилтитандихлоридом образуются растворимые продукты, способные катализировать полимеризацию этилена. В нашей предыдущей статье (⁴) мы привели данные о строении конечных парамагнитных комплексов, образующихся в результате реакции. Хотя в присутствии этих комплексов и происходит полимеризация этилена, но их активность значительно меньше, чем активность реагирующей системы, такой, как, например, $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$. Таким образом, наиболее активные частицы образуются и исчезают в процессе восстановления Ti^{4+} . Поэтому представляло значительный интерес выяснить детальный механизм взаимодействия алкилов алюминия с галогенидами титана с определением строения частиц, участвующих в процессе восстановления. В нашей работе мы приводим результаты по взаимодействию $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $Al(C_2H_5)_3$; $Al(CH_3)_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl$ и делаем попытку построить механизм процесса, обобщив наши и литературные данные.

I. Реакция $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $Al(C_2H_5)_3$. В этой реакции, которая происходит очень быстро, титан восстанавливается с образованием голубого комплекса по схеме



Этан образуется в количестве, соответствующем половине взятого $(C_5H_5)_2TiCl_2$, что формально соответствует диспропорционированию этильных групп. Этилена всегда получается меньше, чем этана; образования бутана не наблюдается. Аналогично реагируют алкилы алюминия с $TiCl_4$. Отличие заключается в том, что в этом случае Ti восстанавливается до более низких степеней валентности, чем $3+$, поэтому при не очень больших отношениях Al к Ti алкана получается половина по отношению к взятому Al , а не к Ti , как в случае $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Уменьшенный выход этилена по сравнению с этаном обычно объясняют частичной полимеризацией этилена. Мы нашли, что при разложении продуктов реакции $(C_5H_5)_2TiCl_2$ и $Al(C_2H_5)_3$ водой получается бутан (около 20% по отношению к взятому $(C_5H_5)_2TiCl_2Al$), что можно формально объяснить как всего лишь однократное внедрение этилена по связи $Me - C$ в процессе восстановления.

II. Реакция $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с $Al(CH_3)_3$. В этом случае при сливании толуольных растворов реагентов восстановление титана идет медленно и голубой комплекс типа IV при этом не образуется. При проведении реакции в присутствии этилена наблюдается быстрое изменение цвета от красного до голубого, причем выделяется метан и происходит поглощение этилена. Оказалось, что образующийся в этой реакции голубой комплекс можно возогнать. Анализ получающихся кристаллов, видимый спектр и спектр электронного парамагнитного резонанса показывают, что продукт имеет структуру, аналогичную IV, и состав $(CH_3)_2AlCl \cdot (C_5H_5)_2TiCl$. Было найдено, что и другие α -олефины — пропилен, бутилен-1, амилен-1 реагируют сходным образом. В отличие от этилена, которого поглощается

значительно больше, чем один моль на один моль взятого титана, в случае остальных приведенных α -олефинов поглощение происходит примерно в эквимолекулярном соотношении. После разложения продуктов реакции,

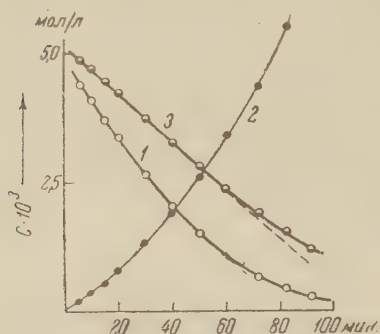
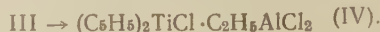


Рис. 1. Кинетика реакции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ в бензоле при 28° . Изменение концентрации C комплекса III (1), $\lg C_0/C$ (2) и $C^{1/2}$ (3) со временем (C определялось по оптической плотности при $\lambda = 455 \text{ м}\mu$)

проведенной в присутствии пропилена, водой было выделено заметное количество бутана, а при разложении водой продуктов реакции, проведенной в присутствии этилена, получается пропан и бутан. Таким образом, и в этом случае реакция протекает в согласии с формальной схемой диспропорционирования алкильных групп, но сначала происходит внедрение олефина по связи $\text{Me} - \text{C}$ с образованием способного к диспропорционированию алкила, а образующиеся в процессе диспропорционирования новые олефины вновь внедряются по связи $\text{Me} - \text{C}$.

В циклогексане реакция поглощения этилена с одновременным восстановлением красного комплекса протекает в несколько раз медленнее, чем в толуоле.

III. Реакция $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^*$. Восстановление в этом случае идет с измеримой скоростью. Изучение кинетики реакции удобно проводить по изменению видимых спектров, наблюдавшихся в работах Бреслоу и сотр. (1, 3). В этих работах было показано, что реакция протекает по схеме:



Медленной стадией реакции является переход комплекса III в комплекс IV, сопровождающийся изменением окраски от красной до синей.

Как видно из рис. 1, реакция следует порядку $1/2$, который выполняется до 70—80 % превращения. Далее порядок изменяется, переходя в первый.

Бреслоу и Лонг (3) наблюдали лишь первый порядок реакции. Возможно, что это связано с более низкими концентрациями исходного $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, с которыми работали эти авторы. Константа скорости $k_{1/2}$ слабо зависит от концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (рис. 2). При увеличении $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ в 30 раз $k_{1/2}$ меняется всего в 2 раза.

При более низких концентрациях $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, когда порядок реакции по III приближается к первому, скорость реакции в очень широких пределах вообще не зависит от концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Константы скорости, измеренные в интервале $25-47^\circ$, равны: $k_{1/2}$ (в бензоле) $= 5,25 \cdot 10^6 \cdot \exp(-15700/RT)$ моль $^{1/2}$ ·л $^{-1/2}$ ·сек $^{-1}$; $k_{1/2}$ (в метилциклогексане) $= 1,58 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-22200/RT)$ моль $^{1/2}$ ·л $^{-1/2}$ ·сек $^{-1}$.

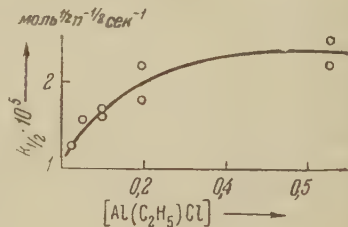


Рис. 2

Механизм реакции

Приведенные экспериментальные данные опровергают представления о свободнорадикальном механизме восстановления галогенидов титана алки-

* Изучение кинетики этой реакции было начато совместно с E. W. Randall и L. E. Sutton в Оксфорде.

лами алюминия. Действительно, если бы этан и этилен были продуктами диспропорционирования свободных радикалов, то одновременно должно было бы наблюдаться образование бутана, как продукта их рекомбинации. Кроме того, этильные радикалы должны были бы отрывать H от растворителя, во всяком случае такого, как толуол. Однако, количество этана точно соответствует процессу диспропорционирования. В системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ было показано, что выход изобутана не уменьшается при добавках акцепторов свободных радикалов, например антрацена. Радикальному механизму противоречат также данные по реакции $\text{Al}(\text{СН}_3)_3$ с $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, которая идет медленно в отсутствие олефинов, что трудно объяснить с точки зрения радикальной схемы.

С другой стороны, ряд данных указывает на возможность ионного механизма. Как мы видели, восстановление $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ диэтилалюминийхлоридом протекает в бензоле с меньшей энергией активации, чем в метилциклогексане. Реакция $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с $\text{Al}(\text{СН}_3)_3$ в присутствии олефинов в толуоле идет значительно быстрее, чем в циклогексане. Это может быть связано с уменьшением способности к ионообразованию при переходе от бензола и толуола к метилциклогексану и гексану. Кинетический порядок $1/2$ в случае реакции $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с $(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ едва ли можно объяснить каким-либо другим способом кроме как равновесной диссоциацией на ионы комплекса III, что подтверждается значительным возрастанием электропроводности при его образовании ⁽⁵⁾. Мы считаем, что приведенные данные по кинетике этой реакции можно объяснить следующим механизмом:

- 0) $[\text{Al}(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+ + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$
- 1) $2(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 + [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2 \rightleftharpoons 2(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \text{ (II)}$
- 2) $\text{II} \rightleftharpoons (\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)\text{Cl} \cdot \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \text{ (III)*}$
- 3) $\text{III} \rightleftharpoons (\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)^+ + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$
- 4) $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)^+ + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^- \rightarrow (\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2 + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$
- 4') $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2 + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+ \rightarrow (\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)^+ + \text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_3$
- 5) $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$
- 6) $(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Ti} + \text{II} \rightarrow (\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl} + (\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2$

При сравнительно больших концентрациях $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ скорость реакции (v) определяется стадией (5) и, таким образом, при условии стационарной концентрации $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2$

$$v = k_5 [(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2] = k_5 \frac{k_4 [(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+] [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-]}{k_4' [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+] + k_5}$$

При больших концентрациях $\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, когда k_5 можно пренебречь по сравнению с $k_4' [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+]$, и учитывая, что $[\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+] \simeq [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-]$, получаем $v = k_5 \frac{k_4}{k_4'} [(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+\text{С}_2\text{H}_5]$. Подставляя значение концентрации $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+$, определяемое из равновесия 3) (с учетом того, что $[(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+] \simeq [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-]$), получаем: $v = k_5 \frac{k_4}{k_4'} K_3^{1/2} \times [\text{III}]^{1/2}$, что объясняет наблюдаемый на опыте порядок реакции и независимость от концентрации $\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

При небольших концентрациях $\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, когда $k_5 \gg k_4' [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$, $v = k_4 [(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{С}_2\text{H}_5)_2^+] [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-] = k_4 K_3^{1/2} [\text{III}]^{1/2} [\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]^{1/2}$. Таким образом, в согласии с экспериментом порядок реакции по $\text{Al}(\text{С}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ должен меняться от $1/2$ до 0.

При малых концентрациях $(\text{С}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, по-видимому, равновесие уже не успевает установиться и реакция (3) становится определяющей. Понятно, что в этом случае должен быть 1-й порядок по III и скорость реакции

* Кинетика реакции 2) является сложной ⁽³⁾, и она не представляет собой простой внутримолекулярной перегруппировки.

не должна зависеть от концентрации $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, если он присутствует в избытке. Однако при уменьшении отношения Al/Ti до 1 : 1, когда в растворе почти отсутствуют алкилирующие ионы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$, реакция должна сильно замедлиться. Это действительно наблюдается, причем в работе Бреслоу и Лонга⁽³⁾ показано, что реакция принимает нулевой порядок. Возможно, что в этом случае определяющей скоростью стадией является реакция (0) и, таким образом, общая скорость не зависит от концентрации комплекса III. Во всяком случае кинетический нулевой порядок и резкое замедление реакции при $\text{Al}/\text{Ti} = 1$ опровергает предположение Бреслоу и Лонга о том, что имеет место распад $\text{III} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + (\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, так как в этом случае скорость реакции вообще не могла бы зависеть от концентрации избыточного $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Диспропорционирование алкильных групп происходит, по нашему мнению, внутримолекулярно в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Предположение о легкости процесса такого рода объясняет тот факт, что до сих пор диэтильные производные титана не были получены, тогда как синтезированы дифенильные и диметилные производные, для которых реакция 5 невозможна из-за отсутствия β -водородного атома.

В растворе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ион $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^-$ обладает значительно более сильным алкилирующим действием, чем ион $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2^-$ в растворе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Это должно привести к ускорению реакции типа 4 в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ по сравнению с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, возрастанию концентрации $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и, таким образом, скорости реакции восстановления.

Реакция с олефинами показывает, что одна из частиц, участвующих в механизме реакции, должна иметь способность присоединять олефин и перегруппироваться, образуя более длинный алкильный радикал. Такой ча-

стицей, по нашему мнению, является $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiC}_2\text{H}_5^+$. Заряд этой частицы облегчает образование π -комплекса с олефином, который далее перегруппировывается в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^+\text{C}_4\text{H}_9$. При отсутствии сильного алкилирующего агента (как в случае диэтилалюминийхлорида) такая реакция приводит к полимеризации. При малом количестве этилена и в присутствии сильных алкилирующих агентов эта и последующие реакции 4 и 4' приводят к образованию алкилов алюминия, содержащих бутильные группы, как в случае $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, а также пропильные и бутильные группы, как в реакции $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ в присутствии этилена и пропилена.

Предложенный механизм можно распространить на восстановление других галогенидов титана, а также в основных чертах на галогениды других переходных элементов. Отметим, что для реакций R Mg X с CoCl_2 и HgR_2 с VCl_4 , где также было показано отсутствие свободных радикалов^(6,8) предполагалось образование MeR_2 как промежуточной частицы^(7,8).

Можно полагать, что каталитическая активность в реакциях полимеризации связана с образованием ионов $\cdots\text{MeR}^+$ (Me — переходный элемент, R — алкил), находящихся в растворе в случае гомогенных и на поверхности — в случае гетерогенных катализаторов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
20 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. S. Breslow, N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5072 (1957).
- ² J. C. W. Chien, J. Am. Chem. Soc., **81**, 86 (1959). ³ D. S. Breslow, W. P. Long, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1953 (1960). ⁴ А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова, А. Е. Шилов, ДАН, **132**, 1082 (1960). ⁵ E. W. Randall, Thesis, Oxford, 1959. ⁶ Б. Л. Ерусалимский, Ван Фо-Сун, А. П. Кавуненко, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, секция 2, стр. 355, 1960. ⁷ A. Wilds, W. McCormack, J. Org. Chem., **14**, 45 (1949). ⁸ W. L. Carrick, W. T. Reiche, F. Pennella, J. J. Smith, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3887 (1960).

Ю. А. ЗОЛОТОВ и член-корреспондент АН СССР И. П. АЛИМАРИН

**О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ЭКСТРАКЦИИ
ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Рассмотрение большого числа литературных и полученных в нашей лаборатории экспериментальных данных позволяет высказать ряд соображений о связи экстракции внутрикомплексных соединений (в. к. с.) с координационным числом центрального атома; эти соображения касаются, частности, влияния природы растворителя. В настоящей статье указанные соображения изложены кратко и по необходимости схематически; подробности они освещаются в другом месте *. Экстракция в. к. с. рассматривается с точки зрения координационной насыщенности или ненасыщенности центрального атома.

Образование в. к. с. предусматривает возникновение между ионом металла и каждой молекулой органического реагента одной ионной и одной координационной связи. Если координационное число (к. ч.) иона металла не превышает его удвоенную валентность, после образования в. к. с. у металла не останется свободных координационных мест, если же к. ч. больше удвоенной валентности, часть координационных мест центрального атома окажется свободной. В связи с этим все в. к. с. могут быть разбиты на две группы: 1) в. к. с. с координационно ненасыщенным центральным атомом (удем называть их координационно ненасыщенными) и 2) в. к. с. с координационно насыщенным центральным атомом (координационно насыщенные).

Координационно ненасыщенные в. к. с. Если координационно ненасыщенное в. к. с. образовано в водном растворе, свободные координационные места металла оказываются занятыми, в общем случае, молекулами воды. Так, например, Mg образует с 8-оксихинолином комплекс, в котором две молекулы воды дополняют к. ч. магния до шести. Как и ни была велика и гидрофобна органическая часть комплекса, соединения рассматриваемого типа обычно не экстрагируются. Сделать их способными к экстракции можно, видимо, двумя путями. Первый путь — это вытеснение молекул воды. Как нам представляется, вода может вытесняться молекулами органического растворителя; молекулами самого органического реагента, взятого в избытке; молекулами другого присутствующего в системе вещества, способного к координации; путем взаимного удовлетворения координационной ненасыщенности двумя молекулами комплекса (димеризация); путем удовлетворения координационной ненасыщенности за счет имеющихся в молекуле комплекса атомов-доноров (помимо уже связанных металлом при образовании в. к. с.). Второй путь — это «блокирование» молекул воды молекулами органического растворителя, реагента и т. д. за счет образования водородных связей. Мы рассматриваем в данной работе лишь первый путь. Следует сразу же подчеркнуть, что перечисленные выше подробнее рассмотренные ниже возможные механизмы вытеснения воды могут накладываться друг на друга.

Пусть в водном растворе присутствует координационно ненасыщенное в. к. с., например оксихинолинат кальция $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Если в си-

* Ю. А. Золотов, И. П. Алимарин, Сборн. работ по экстракции, М., 1961 (в печати).

стеме имеется, кроме того, органический кислородсодержащий растворитель, то создаются условия для конкуренции между молекулами этого растворителя и молекулами воды за место в гидратно-сольватном слое вокруг кальция. Конкуренция идет тем успешнее для органического растворителя, чем выше его донорная способность (или чем более полярен растворитель). Необходимым условием вытеснения воды является достаточно удобная структура молекулы растворителя, поскольку в противном случае стерические препятствия сделают координирование растворителя невозможным.

Если растворитель в силу своей высокой донорной способности (высокой полярности) и удобной структуры заменит молекулы воды, образовавшееся соединение, снабженное теперь еще более увеличившейся органической частью и лишенное гидрофильности, может получить возможность растворяться в избытке растворителя. Если же растворитель, используемый для растворения (экстракции) в. к. с., например C_6H_6 или CCl_4 , неполярен и его способность конкурировать с молекулами воды очень мала, существует очень небольшая вероятность того, что молекулы растворителя смогут освободить координационный слой кальция от молекул воды, и гидратированная молекула в. к. с. может оказаться не в состоянии перейти в органическую фазу *. В связи с этим можно ожидать, что коэффициенты распределения при использовании малополярных растворителей будут ниже, чем для более полярных кислородсодержащих растворителей с четко выраженной донорной способностью. Можно привести многочисленные примеры, показывающие, что в. к. с. координационно ненасыщенных ионов экстрагируются кислородсодержащими полярными растворителями в общем случае лучше, чем бескислородными малополярными экстрагентами.

В ряде случаев координационная ненасыщенность центрального атома может быть удовлетворена присоединением дополнительных нейтральных молекул реагента с образованием, например, соединения $Me^{II}R_2 \cdot 2HR$. При этом избыточные молекулы реагента выступают в той же роли, что и органический растворитель. В этом случае экстракция может иметь место и при использовании малополярного некоординирующего растворителя. Какие именно молекулы — растворителя (если использован координирующий растворитель) или реагента — займут место в координационной сфере, зависит, как можно ожидать, от соотношения их донорной способности, их структуры и концентрации. В ряде случаев образуются анионные комплексы типа, например, $Me^{II}R_3^-$, которые получают возможность экстрагироваться в том случае, если их заряд будет компенсирован зарядом экстрагирующегося катиона.

Экстракции координационно ненасыщенных в. к. с. могут способствовать добавки посторонних веществ, способных к координации. Такими веществами могут быть, например, некоторые координирующиеся растворители, прибавляемые в небольшом количестве к инертному растворителю для улучшения экстракции. Это могут быть и некоторые другие полярные вещества, например алифатические амины (1). Видимо, первым на эту возможность улучшить экстракционное извлечение указал Дзиомко, приписывавший, однако, этим веществам другой механизм действия (2). Систематические работы в этом направлении приводит Умланд с сотр. (1, 3-6). Действие этих добавок может быть двояким. С одной стороны, это координация, о которой говорилось выше, с другой стороны, в некоторых случаях молекулы веществ-добавок способны давать катионы, которые образуют экстрагируемые соли с анионными комплексами металлов. Например, в присутствии *n*-бутиламина и избытка оксихинолина кальций экстрагируется в виде $C_4H_9NH_3Ca (C_9H_6NO)_3$ (4). В то же время Zn и Cd образуют простые продукты присоединения *n*-бутиламина к комплексу типа Zn $(C_9H_6NO)_2 \cdot C_4H_9NH_2$ (координация) (5).

* Предполагается, что молекула реагента не содержит изолированных гидрофильных группировок, препятствующих растворению его в органических растворителях.

Не исключены, далее, случаи, когда неполярный растворитель не в состоянии заместить молекулы воды у центрального атома, другие полярные, способные к координации, вещества отсутствуют в системе, а используемый реактив не может быть координирован либо по пространственным соображениям, либо потому, что концентрация его недостаточно велика. Единственной возможностью удовлетворить координационную ненасыщенность металла остается в этом случае образование связей между соседними молекулами комплекса, т. е. димеризация молекулы в органической фазе. В роли «вытеснителей» молекул воды выступают таким образом сами молекулы в. к. с. Связь осуществляется при этом между центральными атомами и какими-либо атомами-донорами, входящими в состав соседней молекулы комплекса. В связи с этим возможность димеризации будет в значительной степени определяться структурой органического реагента.

Наконец, часто имеет место явление, заключающееся в том, что свободные координационные места центрального атома в. к. с. занимают атомами-донорами, находящимися в самой молекуле комплекса (полидентатные реагенты). В этом случае в. к. с. координационно ненасыщенных ионов могут экстрагироваться и некоординирующимися малополярными растворителями, например CCl_4 , C_6H_6 и др., в отсутствие избытка реагента и посторонних координирующихся веществ-добавок. Так, дитизонаты ряда координационно ненасыщенных ионов извлекаются CCl_4 . Умланд⁽⁹⁾ синтезировал тридентатное производное 8-оксихинолина, чтобы избежать добавления аминов, способствующих экстракции оксихинолинов ряда двухвалентных металлов. Использование полидентатных реагентов, имеющих структуру, допускающую образование нескольких циклов, является, по нашему мнению, весьма перспективным, тем более, что наличие в комплексе нескольких циклов повышает его прочность.

Координационно насыщенные в. к. с. Примерами таких соединений могут служить 8-оксихинолинат Al , пирокатехинат Ga , комплекс U^{IV} с ацетилацетоном, Pu^{IV} — с теноилтрифторацетоном. Ионы металлов в этих соединениях не имеют свободных координационных мест и хорошо экранированы органическими лигандами. Для относящихся к этой группе в. к. с. характерно слабое влияние природы растворителя на экстракцию. Однако некоторое влияние имеется и в этом случае. Укажем на два обстоятельства, имеющие при этом значение.

Определяющим критерием для выбора растворителя в данном случае является, по-видимому, старое заключение: «подобное растворяется в подобном». Поскольку молекулы-лиганды экстрагируемых в. к. с. не содержат, как правило, гидрофильных групп, а являются обычно просто углеводородной цепью или циклом, более удобными экстрагентами для рассматриваемых соединений могут оказаться малополярные углеводороды и их алиодозамещенные. Напротив, более гидрофильные и полярные растворители, содержащие кислород, окажутся менее пригодными. К такому же выводу приводит рассмотрение межмолекулярных взаимодействий в самом растворителе. Дюшсен⁽¹⁰⁾ отметил, что хорошо экранированные в. к. с. рассматриваемого типа лучше экстрагируются неассоциирующимися растворителями, между молекулами которых действуют лишь слабые ван-дер-ваальсовы силы, как, например, в бензоле или CCl_4 . Если взаимодействие между молекулами укрепляется введением карбонила или гидроксила, экстрагирование ухудшается.

Можно полагать, что экстракция соединений рассматриваемого типа также зависит от избытка реагента и добавок других веществ, а также, что и соединения мало склонны к димеризации.

Для использования изложенных представлений в практических целях необходимо знать, какие именно ионы способны проявлять в в. к. с. координационную ненасыщенность. При обсуждении этого вопроса нельзя не учитывать того, что координационное число иона в различных его соединениях не остается постоянным. Возможно, что природа атомов-доноров, с

которыми соединяется ион, и тип образующегося соединения оказывают влияние на координационное число. Координационную ненасыщенность могут, по-видимому, проявлять в. к. с. Li^+ , Tl^+ , NbO^+ и его аналогов, щелочноземельных элементов, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} и его аналогов. Координационно насыщенными являются в. к. с. четырехвалентных элементов и, видимо, трехвалентных, хотя в отношении последних этого нельзя утверждать определенно.

Изложенный выше подход к описанию экстракции в. к. с. может быть, по-видимому, использован как для интерпретации ранее полученных экспериментальных данных, так и для ориентировки при выборе растворителя и условий экстрагирования для тех в. к. с., извлечение которых не изучено. Для этого требуется а priori оценить свойства: 1) катиона металла — валентность и к. ч., иногда радиус, сродство к обычным атомам-донорам; 2) органического реагента — пространственную структуру, число и расположение атомов-доноров, наличие или отсутствие гидрофильных групп; 3) органического растворителя — наличие атомов-доноров (кислород), полярность. На основе этих сведений можно, учитывая изложенную в статье схему, делать некоторые прогнозы о поведении элементов.

Нам представляется, что желательно пересмотреть с учетом свойств иона металла многие сделанные ранее рядом авторов рекомендации по использованию растворителей для экстракции в. к. с. элементов. Эти рекомендации основывались на допущении, что природа экстрагента не имеет большого значения. Например, для извлечения всех без исключения оксиднолиниатов рекомендовался хлороформ. Нужно сказать, что хлороформ вообще считали иногда универсальным растворителем для экстракции в. к. с.

Способность растворителя, вытесняя воду, координироваться к центральному атому желательно оценивать каким-либо удобным для измерения или легко рассчитываемым параметром. Для кислородсодержащих растворителей свойством, имеющим существенное значение для экстракции, является, вероятно, донорная способность. Для выражения ее можно использовать, например, «электроотрицательность» кислородного атома. Подобный подход для растворителей-комплексобразователей был использован Бергером⁽¹⁾. Однако количественное выражение «электроотрицательности» кислорода затруднено; трудно составить даже соответствующий ряд. Возможно, что в первом приближении лучше использовать другое свойство — полярность растворителя. Это свойство тем более удобно, что позволяет с единых позиций рассматривать и кислородсодержащие и бескислородные растворители. Параметрами, в принципе пригодными для сопоставления растворителей, могут служить в этом случае дипольный момент, поляризуемость, диэлектрическая постоянная, молярная поляризация. Два последних параметра, по-видимому, наиболее приемлемы, однако и они, конечно, не универсальны.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
9 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Umland, W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **68**, 704 (1956). ² В. Дзюмоко, Сборн. статей Всесоюз. заочн. политехнич. инст., в. 4, 1953, стр. 44. ³ F. Umland, W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **69**, 396 (1957). ⁴ F. Umland, K.-U. Meckenstock, *Zs. anal. Chem.*, **165**, 161 (1959). ⁵ F. Umland, W. Hoffmann, *Zs. anal. Chem.*, **168**, 268 (1959). ⁶ F. Umland, H. Puchelt, *Anal. chim. acta*, **16**, 334 (1957). ⁷ F. Umland, W. Hoffmann, *Anal. chim. acta*, **17**, 234 (1957). ⁸ F. Umland, W. Hoffmann, K.-U. Meckenstock, *Zs. anal. Chem.*, **173**, 211 (1960). ⁹ F. Umland, K.-U. Meckenstock, *Angew. Chem.*, **71**, 373 (1959). ¹⁰ D. Dyrssen, *Svensk Kem. Tidskr.*, **68**, 212 (1956). ¹¹ L. L. Burger, *J. Phys. Chem.*, **62**, 590 (1958).

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ, Ю. Т. СТРУЧКОВ, Г. Л. АВОЯН и М. А. ДАВЫДОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 X^{II} 1960)

Проблема структуры органической молекулы с достаточной четкостью разбивается на две части. Взаимное влияние атомов, передающееся по цепи связей, приводит к специфическому распределению длин связей. Ряд закономерностей в длинах связей, касающихся ароматических молекул и других случаев сопряжения связей, установлен достаточно надежно. Сводку этих данных можно найти в справочнике (1).

Вторая структурная проблема связана с влиянием валентно не связанных атомов, которое часто называют стерическим взаимодействием. Ряд прямых и косвенных данных указывает, что эти две части структурной проблемы можно действительно четко разделить. Энергия взаимодействия валентно связанных атомов на 1—2 порядка больше энергии взаимодействия валентно не связанных атомов. Поэтому длины связей зависят в очень незначительной степени (в большинстве случаев это тысячные доли ангстрема) от конформации молекулы, от напряжения в циклах, от стерических взаимодействий.

Малость интерференции взаимодействий валентно не связанных и валентно связанных атомов позволяет сформулировать следующую структурную проблему: каковы должны быть валентные углы у молекулы и какую конформацию она примет при заданных длинах связей. Подход к молекуле, как к системе электронов и ядер, подчиняющихся законам квантовой механики, не может привести к решению указанной задачи. Целесообразным является полуэмпирический подход (2), сущность которого сводится к нахождению минимума энергии напряжения молекулы, которая понимается как сумма энергии отклонения валентных углов от их «идеального» значения и энергии взаимодействия всех пар валентно не связанных атомов. Очевидно, что для решения задачи необходимы сведения об упругости «идеальных» углов и о потенциале взаимодействия валентно не связанных атомов.

Ряд более или менее удачных попыток этого рода известен в литературе. Если проблема достаточно отчетливо формулируется для алифатических соединений, в которых естественно допустить полную изотропность в отклонении $\Delta\alpha$ угла от «идеального» значения, то гораздо сложнее дело

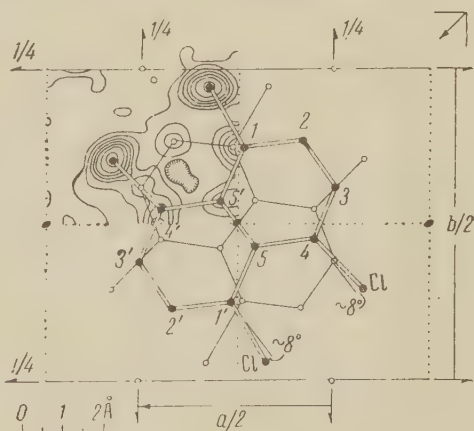


Рис. 1. Структура 1,4,1',4'-тетрахлорнафталина. Проекция ab

обстоит для ароматики, где взаимодействие π -электронов приводит к выгоде плоского расположения атомов. Таким образом, энергию, связанную с углами, становится возможным описывать как сумму $k(\Delta\alpha)^2$. Отклонения связи под разными азимутами к плоскости «идеального» ароматического ядра несомненно обладают разной энергетической выгодностью. Какие-либо априорные суждения по этому поводу нам не кажутся возможными, а некоторые попытки ⁽³⁾ вывода конформаций искаженных ароматических систем, думается, преждевременны.

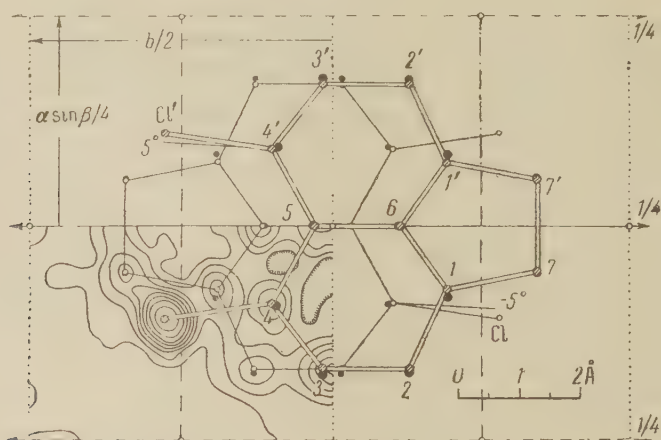


Рис. 2. Структура 4,4'-дихлораценафтена. Проекция ab

Для того чтобы стало возможным создание полуэмпирической теории, необходимо прежде всего исследовать анизотропию отклонения связей для стерически затрудненных производных ароматических соединений. Такое систематическое исследование начато в нашей лаборатории. Предполагается в первую очередь изучить структуру пери-дигалоидпроизводных нафталина и далее структуру 4,5-дигалоидпроизводных фенантрена.

В этой статье мы сообщаем о первых экспериментальных результатах. Методом рентгеноструктурного анализа кристаллов были определены структуры молекул 1,4,1',4'-тетрахлорнафталина и 4,4'-дихлораценафтена. Кристаллы первого из них принадлежат к пространственной группе $Pccn$ с 4 молекулами в ячейке, имеющей параметры $a = 9,45$; $b = 15,20$; $c = 7,05$ Å. При этом молекулы находятся в частных положениях на осях второго порядка (ось 2 перпендикулярна плоскости нафталинового ядра). Аналогичные данные для другого кристалла таковы: пространственная группа $C2/c$, $a = 15,38$; $b = 9,45$; $c = 7,48$ Å; $\beta = 118,5^\circ$; 4 молекулы в ячейке, занимающие частные положения на осях 2. Исследование структур осуществлено по проекциям электронной плотности на грани ab (рис. 1 и 2).

Исследованные молекулы характеризуются существенными стерическими затруднениями: в «идеальных» конформациях (т.е. при направлении связи C—Cl по биссектрисе валентного угла C—C—C ароматического кольца), расстояние Cl...Cl в молекуле тетрахлорнафталина составляет 2,49 Å, а в молекуле дихлораценафтена 2,56 Å, что существенно меньше равновесного вандерваальсова расстояния, равного $\geq 3,7$ Å.

Основной результат исследования состоит в том, что из-за указанного стерического взаимодействия атомов связи C—Cl в первом соединении отклонены на 8° , а во втором на 5° от «идеальных» направлений (расстояния Cl...Cl становятся равными 2,98 Å и 3,12 Å соответственно). Эти отклонения происходят в плоскости ядер, отклонения в перпендикулярном направлении (по нормали к ядрам) заметно меньше и составляют соответственно 0,05 и 0,18 Å.

Обнаруженные отклонения связей подавляющим образом зависят от взаимодействия нейтральных атомов хлора (как часто говорят, вандерваальсова взаимодействия). Действительно, при самых крайних оценках изменение электростатической энергии при указанном изменении расстояния $1 \dots \text{Cl}$ в десять раз меньше изменения энергии вандерваальсова взаимодействия.

Нам кажется весьма естественной меньшая величина угла отклонения в случае дихлораценафта. Как было показано экспериментально ⁽⁴⁾ и объяснено расчетом ⁽⁵⁾ валентный угол при атоме C_5 в молекуле аценафта величин до $128,4^\circ$ благодаря равномерному распределению напряжений о ядру. Таким образом, биссектрисы валентных углов атомов C_4 и C_4 в молекуле самого аценафта уже отклонены от параллельного положения на $3,5^\circ$. Поэтому отклонения от положений биссектрис в дихлораценафте примерно на 3° меньше, чем в тетрахлорнафталине. Характер взаимодействия валентно не связанных атомов хлора в двух исследованных соединениях без сомнения одинаков.

В последующих сообщениях мы надеемся дать количественную оценку пружинности отклонения связи $\text{C}-\text{Cl}$ в разных направлениях, исходя из потенциала взаимодействия нейтральных атомов хлора.

Авторы выражают благодарность В. А. Коптюгу за предоставление репаратов для исследования.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London, 1958. ² А. И. Китайгородский, Tetrahedron, 9,183 (1960). ³ Steric Effects in Organic Chemistry, N. Y.—London, 1956; M. A. Ali, C. A. Coulson, J. Chem. Soc., 1959, 1558. ⁴ H. W. W. Ehrlich, Acta Crystallogr., 10, 699 (1957). ⁵ А. И. Китайгородский, ДАН, 124, № 6, 1267 (1959).

ратным холодильником, соединенным газоотводящей трубкой с двумя последовательно соединенными дрекселями, помещали 230 мл 15% олеума. При температуре бани 100—102° при перемешивании постепенно прибавляли 223 г (0,8 моля) свежеперегнанной смеси изомеров йоддихлортрифторэтана (т. кип. 53°/150 мм).

Газообразные продукты реакции поглощали абс. спиртом в дрекселях, охлаждаемых льдом.

По окончании реакции из реакционной колбы отгоняли темную жидкость, оказавшуюся хлористым йодом. В колбе при охлаждении выкристаллизовывался йод. Спиртовой раствор, содержащий газообразные продукты реакции, подвергали перегонке с хорошим дефлегматором, при этом в ловушке сконденсировался сернистый газ. Спиртовой дистиллят выливали в ледяную воду, отделившийся слой промывали водой, раствором бикарбоната натрия, вновь водой, сушили сульфатом магния и перегоняли на колонке эффективностью 30 т. т. Получены следующие фракции: 1) т. кип. 47—48°, n_D^{20} 1,3590, фреон 113; 2) т. кип. 95—96° — этиловый эфир дифторхлоруксусной кислоты с примесью не прореагировавшего йоддихлортрифторэтана; 3) т. кип. 131°, n_D^{20} 1,4040, d_4^{20} 1,321 — этиловый эфир дихлорфторуксусной кислоты. MR найдено 32,40; вычислено для $C_4H_5FCl_2O_2$ 31,89.

Найдено %: С 27,52; Н 3,15
 $C_4H_5FCl_2O_2$. Вычислено %: С 27,43; Н 2,86

Фракцию 2 для отделения от примеси непрореагировавшего дихлорйодтрифторэтана нагревали 6 час. с цинковой пылью при 60—70° и перегоняли на колонке т. кип. 96°, n_D^{20} 1,3572, d_4^{20} 1,253, MR найдено 27,06, вычислено для $C_4H_5F_2ClO_2$ 26,88.

Найдено %: С 30,42; Н 3,37
 $C_4H_5F_2ClO_2$. Вычислено %: С 30,28; Н 3,16

Выхода продуктов реакции приведены в табл. 1, исходя из 223 г (0,8 моля) йоддихлортрифторэтана.

Таблица 1

| Йоддихлортрифторэтан 223 г (0,8 моля) | CFCl ₂ — CF ₂ Cl | | CF ₂ ClCOOC ₂ H ₅ | | CFCl ₂ COOC ₂ H ₅ | |
|---|--|----|--|----|--|----|
| | г | % | г | % | г | % |
| Свежеприготовленный | 5,5 | 4 | 66 | 52 | 18 | 13 |
| Простоявший 3 месяца при комнатной температуре | 16,2 | 11 | 65 | 51 | 20 | 14 |
| Нагретый в течение 4 час. при 110° в присутствии 1% перекиси бензоила | 10,2 | 7 | 64 | 50 | 16 | 11 |
| Возвращенный из реакции теломеризации с тетрафторэтиленом | 12,5 | 8 | 39 | 30 | 44 | 31 |

Исходный йоддихлортрифторэтан перед реакцией был перегнан на колонке эффективностью 17 т. т., т. кип. 53°/150 мм, n_D^{20} 1,4492.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило
 18 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ I. T. Barr, J. D. Gibson, R. N. Lafferty, J. Am. Chem. Soc., 73, 1352 (1951). ² R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1952, 4423. ³ A. Bigot, Ann. Chim. et Phys., 22, 465 (1891). ⁴ И. Л. Кнунянц, В. В. Шокина, Ли Чжиянь, ДАН, 129, 328 (1960).

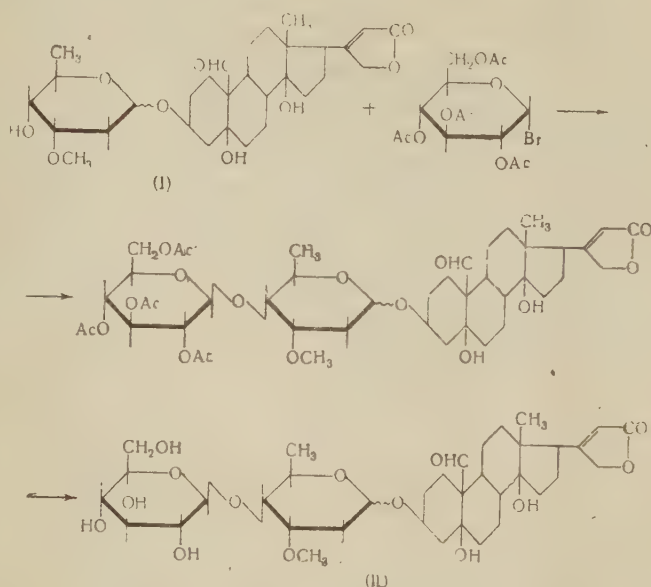
Член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ, А. Я. ХОРЛИН и А. Ф. БОЧКОВ

СИНТЕЗ К-СТРОФАНТИНА-β

Среди большой группы сердечных гликозидов для практической медицины важное значение имеют гликозиды различных видов *Strophantus*. Основное место среди них занимает биозид, известный под названием К-строфантина-β, выделенный впервые в чистом виде Джекобсом⁽¹⁾, для которого установлено строение 4-β-*D*-глюкозил-*D*-цимарозида строфантидина (II). Ввиду трудностей, связанных с выделением К-строфантина-β из природного материала, к тому же не всегда доступного, представляет интерес частичный синтез этого практически важного гликозида из более доступного природного сырья, в частности из доступного монозида цимарина (*D*-цимарозида строфантидина). В настоящей статье приводятся предварительные данные об этом синтезе.

В литературе описано несколько синтезов монозидов, содержащих сердечные агликоны⁽²⁻⁷⁾. Напротив, о попытках синтеза биозидов, и в частности важнейшего из них К-строфантина-β, нам не удалось найти упоминания в литературе. Поскольку в цимарине (I) в углеводном остатке цимарозы содержится единственный свободный гидроксил, третичные гидроксильные группы агликона мало реакционноспособны в реакциях замещения водорода, а связь глюкозы с цимарозой в К-строфантине-β имеет β-конфигурацию, казалось возможным осуществить синтез этого биозида по Кенигсу — Кнорру с последующим снятием ацетильных групп каким-либо достаточно мягким методом.

Ввиду высокой лабильности гликозидной связи цимарина как гликозида 2-дезоксисахара и его агликоновой части, весь синтез требовал очень тщательного подбора условий реакции и контроля за ее ходом. Предварительные опыты по конденсации тетраацетилглюкозилбромидом с цимарином в обычных условиях синтеза Кенигса—Кнорра, т. е. в присутствии карбоната серебра в бензольно-диоксановом растворе, дали отрицательные результаты или привели лишь к образованию следов биозида. Проверка условий конденсации показала, что неудачи, по-видимому, связаны с наличием воды в реакционной смеси, которая образуется в результате взаимодействия HBr с Ag_2CO_3 . Поэтому возникла необходимость подбора эффективного метода удаления воды из реакционной смеси. Применение обычных для



синтеза Кенигса — Кнорра осушителей ($MgSO_4$ и др.), а также попытка непрерывной отгонки воды в вакууме в токе азота, не привели к желаемому результату. Применение известного метода азеотропной дистилляции потребовало значительного разбавления реакционной смеси, что приводило к почти полному прекращению реакции. Для устранения этого затруднения реакция проводилась нами в специальном приборе (рис. 1), где вода

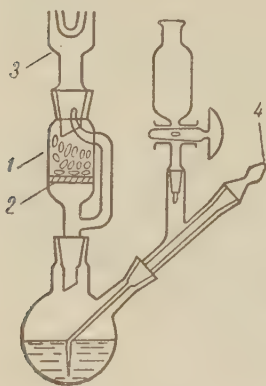


Рис. 1. Прибор для проведения реакции: 1 — металлический натрий; 2 — пористая стеклянная пластина; 3 — обратный холодильник; 4 — ввод азота

непрерывно удалялась отгонкой с бензолом и нацело поглощалась металлическим натрием. Это позволило вести процесс в достаточно концентрированном растворе при постоянном объеме реакционной смеси.

Исследование реакционной смеси хроматографией на бумаге показало, что в этих условиях образуется значительное количество вещества, соответствующего по R_f К-строфантину-β. Наряду с этим в реакционной смеси остается значительное количество исходного цимарина, которое сохраняется и при употреблении избытка ацетобромглюкозы и увеличении продолжительности реакции. Кроме того, образуется какое-то новое вещество, обладающее, судя по данным бумажной хроматографии, большей полярностью.

Полученный описанным выше способом продукт реакции без выделения в чистом виде подвергался дезацетилированию действием $KHSO_3$ в водно-метанольном растворе с последующей очисткой путем экстракции, хроматографирования, повторной экстракции и перекристаллизации.

Чистый препарат не отличался от образца природного К-строфантина-β по температуре плавления, цветным реакциям и биологическому действию.

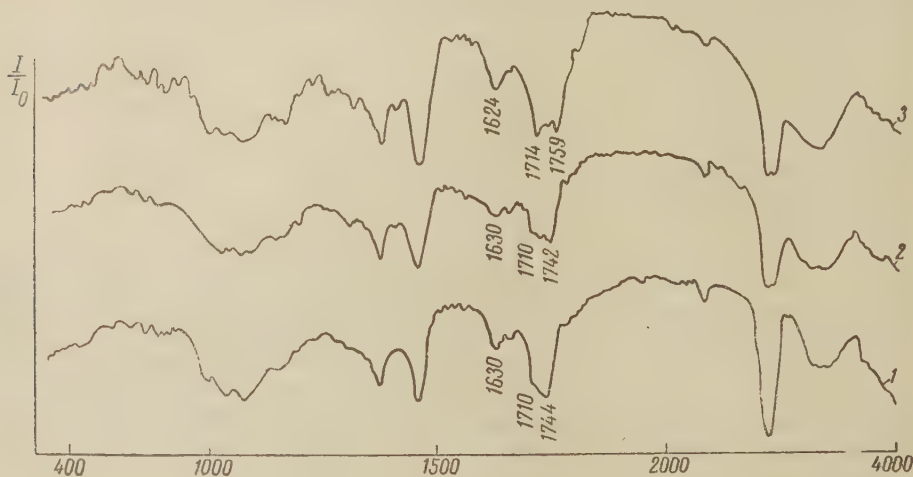


Рис. 2. И.-к. спектры поглощения в вазелиновом масле. 1 — синтетический К-строфантин-β; 2, 3 — первый и второй образцы природного К-строфантина-β. 1710 и 1744 cm^{-1} — валентные колебания $C_{19} C=O$ -группы; 1744, 1742 и 1759 cm^{-1} — валентные колебания $C=O$ -группы бутенолидного цикла; 1630 и 1624 cm^{-1} — валентные колебания $C=C$ -группы бутенолидного цикла

Он оказался однородным и идентичным с заведомым природным образцом* в трех системах. Наличие в соединении глюкозного остатка доказы-

* Авторы считают приятным долгом выразить искреннюю признательность проф. Бауэру (Словацкая Академия наук) за предоставленный образец чистого К-строфантина-β.

валось гидролизом, после чего в гидролизате была хроматографическая обнаружена глюкоза, а также цветной реакцией с антроном⁽⁸⁾. Отсутствию изменений в молекуле агликона, которые можно было бы ожидать ввиду лабильности строфантина, было показано положительной реакцией Легалля, указывающей на сохранность бутенолидного цикла, а также у.ф. спектром, который имеет максимумы, характерные для бутенолидного цикла ($\lambda_{\text{макс}}$ 223 мμ, $\lg \epsilon = 4,119$) и C_{19} альдегидной группы ($\lambda_{\text{макс}}$ 306 мμ, $\lg \epsilon = 1,715$). Кроме того, идентичность полученного препарата с К-строфантин-β доказана сравнением и.к. спектров (рис. 2). В нашем распоряжении

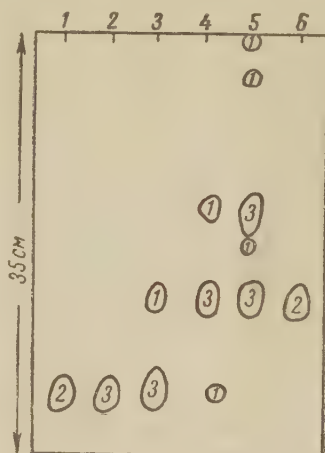


Рис. 3. Хроматограмма -реакционной смеси после разделения. Система I. 1 — цимарин; 2 — $CHCl_3$ — экстракт; 3 — $CHCl_3$ — спирт (9:1) — экстракт; 4 — $CHCl_3$ — спирт (4:1) — экстракт; 5 — $CHCl_3$ — спирт (3:2) — экстракт; 6 — К-строфантин-β. Интенсивность окраски пятен оценена по трехбальной системе (цифры — внутри пятен)

имелось два образца природного К-строфантин-β, полученного из разных источников. И.к. спектр нашего препарата оказался вполне идентичным и.к. спектру одного из них, и обнаружил сдвиг максимума, отвечающего валентным колебаниям $C=O$ группы бутенолидного цикла на 15 см^{-1} в сторону меньших частот по сравнению с соответствующим максимумом другого образца К-строфантин-β (1744 и 1759 см^{-1} соответственно).

Экспериментальная часть

Все применявшиеся растворители, кроме специально оговоренных случаев, перегнанные. Упаривание растворов во всех случаях производилось в вакууме в токе азота при температуре не выше 40° .

Бумажная хроматография. Нисходящая, бумага Шляйхер и Шуль. Система I: *n*-бутанол — толуол — вода (1:1:1),

верхний слой. Бумага импрегнировалась 25% раствором воды в метаноле. Система II: хлороформ — *n*-бутанол — этанол (100:4:1). Бумага импрегнировалась 15% раствором формамида в метаноле. Система III: *n*-бутанол, насыщенный водой. Индикация пятен проводилась с помощью водно-спиртового щелочного раствора пикрата натрия.

Исходные вещества. Цимарин: продажный препарат дважды перекристаллизован из метанола, высушен в вакууме при 100° ,

т. пл. 147—150°. Ацетобромглюкоза: т. пл. 88—89° [α]_D +205° (CHCl₃). Карбонат серебра. Свежеосажденную соль тщательно промывают водой и этанолом. Высушивают в вакууме над P₂O₅ и сразу же вводят в реакцию.

Синтез К-строфантина-β. В круглодонную колбу прибор (рис. 1) помещают 721 мг (1,3 мМ) цимарина и 6 мл абс. бензола. Смесь нагревают в токе сухого свободного от кислорода азота при температуре бани 105 ± 2°. К смеси прибавляют 4,5 г (16,3 мМ) карбоната серебра и раствор 2,5 г (6,1 мМ) ацетобромглюкозы в 3,75 мл абс. диоксана в следующей последовательности (указаны моменты времени, считая от начала нагревания): 2 часа — 2,0 г Ag₂CO₃; 2 часа 30 мин. — 3 мл раствора ацетобромглюкозы; 2 часа 50 мин. — 1,5 г Ag₂CO₃ + 0,75 мл раствора ацетобромглюкозы; 4 часа 50 мин. — 1,0 г Ag₂CO₃; 7 час. 10 мин. — 1,0 г Ag₂CO₃; 8 час. 40 мин. — смесь охлаждают в токе азота, фильтруют, осадок промывают диоксаном, хлороформом и метанолом, фильтрат упаривают досуха. Остаток растворяют в 200 мл метанола и добавляют раствор 7,0 г бикарбоната калия в 150 мл воды. Смесь оставляют при комнатной температуре на 7 суток, фильтруют и фильтрат упаривают до половины объема. Полученный водный раствор экстрагируют последовательно хлороформом (400 мл), смесями хлороформа со спиртом 9 : 1 (400 мл), 4 : 1 (400 мл) и 3 : 2 (700 мл) (сравни, например, ⁽⁵⁾). Экстракты упаривают досуха, высушивают в вакууме при 60—80°. При этом получают: из хлороформенной вытяжки — желтый порошок, вес 255 мг (возврат цимарина); из хлороформенно-спиртовых вытяжек 9:1 — желтый порошок, вес 43 мг; 4 : 1 — желтый порошок, вес 97 мг; 3 : 2 — желтый порошок, вес 230 мг.

Полученные продукты исследуются с помощью бумажной хроматографии (рис. 3).

85 мл хлороформенно-спиртовой (4 : 1) вытяжки подвергают распределительной хроматографии на целлюлозе в системе CHCl₃ — спирт/H₂O с градиентной элюацией. Колонка сечением в 5,6 см², высота столба адсорбента 34 см. Целлюлозу насыщают парами воды при 25°, колонку набивают мокрым способом в 5% растворе спирта в хлороформе. Объем растворителей в смесителе 400 мл, концентрация спирта 5%. Добавляется 20% раствор спирта в хлороформе. После 250 мл пустых фракций из колонки получают 150 мл раствора, содержащего 50 мг К-строфантина-β с незначительной примесью цимарина. Затем собирают фракции, содержащие более полярную компоненту смеси. Полученный таким образом К-строфантин-β растворяют в 25 мл воды, раствор фильтруют и экстрагируют последовательно CHCl₃ 100 мл, CHCl₃ — спирт (20 : 1) 70 мл и CHCl₃ — спирт (2 : 1) 100 мл. Последний экстракт упаривают досуха, высушивают в вакууме. Белоснежный порошок, вес 25 мг. Вещество переосаждают эфиром из спирта и высушивают при 100° (10⁻⁵ мм). Т. пл. 190—196° (разл.).

Вещество хроматографически однородно и идентично заведомым образцам (рис. 4). Дает положительную реакцию с антроном, положительную реакцию Легала, зеленую окраску с H₂SO₄.

Найдено %: С 58,80; 58,98; Н 7,54; 7,36
С₃₆H₅₄O₁₄·H₂O. Вычислено %: С 59,32; Н 7,74;

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
1 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Jacobs, A. Hoffmann, J. Biol. Chem., 67, 609 (1926). ² F. C. Uhle, R. C. Elderfield, J. Org. Chem., 8, 162 (1943). ³ R. C. Elderfield, F. C. Uhle, J. Fried, J. Am. Chem. Soc., 69, 2235 (1947). ⁴ K. Reile, T. Reichstein, Helv. chim. acta, 33, 1541 (1950). ⁵ K. Reile, T. Reichstein, Helv. chim. acta, 35, 98, 195 (1952). ⁶ R. Mauli, Ch. Tamm, T. Reichstein, Helv. chim. acta, 40, 284 (1957). ⁷ W. W. Zorbach, T. A. Rayne, J. Am. Chem. Soc., 81, 1519 (1959). ⁸ E. Voute, Pharm. Weekblad, 88, 144 (1953); Chem. Abstr., 47, 6607d (1953).

И. Ф. МАКАРЕВИЧ, М. Я. ТРОПП и Д. Г. КОЛЕСНИКОВ

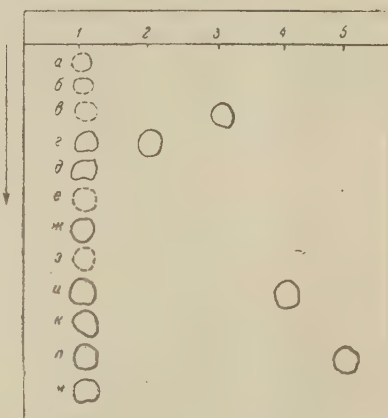
ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НОВОГО СЕРДЕЧНОГО ГЛИКОЗИДА ЖЕЛТУШНИКА ЛЕВКОЙНОГО (*ERYSIMUM CHEIRANTHOIDES* L.) *

(Представлено академиком А. И. Опариным 18 VIII 1960)

В траве желтушника левкойного методом хроматографии на бумаге обнаружено 12 веществ, относящихся к сердечным гликозидам и агликонам (см. рис. 1).

Для получения гликозидов измельченную траву экстрагировали 96° спиртом. Экстракт после упаривания растворителя в вакууме обрабатывали водой и очищали эфиром, затем — $Pb(OH)_2$. Из водного раствора гликозиды извлекали смесью хлороформа и спирта (2 : 1). Растворитель отгоняли, остаток снова растворяли в небольшом количестве воды и повторяли

рис. 1. Хроматограмма сердечных гликозидов и агликонов желтушника левкойного на бумаге ленинградской фабрики им. Володарского № 2, М в системе растворителей: хлороформ — изоамиловый спирт — вода (1 : 1 : 1), подвижная фаза — вода, насыщенная органическими растворителями; 20°; 4 часа. 1 — очищенный экстракт травы желтушника, 1 — эризимотоксин, 3 — строфантин, 4 — гликозид-И, 5 — гликозид-Л. Значения R_f : а — 0,02; б — 0,05; в — 0,11; г — 0,18; д — 0,27; е — 0,35; ж — 0,45; з — 0,51; и — 0,55; к — 0,67; л — 0,74; м — 0,87



обработку смесью хлороформа и спирта (2 : 1). Сумму гликозидов, полученную после сгущения спирто-хлороформенных извлечений, хроматографировали на окиси алюминия. Проявление проводили хлороформом, затем смесью хлороформа и спирта с постепенно увеличивающимся содержанием последнего. Работа колонки контролировалась с помощью хроматографии на бумаге. Элюаты, содержащие индивидуальные вещества, собирались отдельно. Этим методом нам удалось выделить четыре вещества в индивидуальном кристаллическом состоянии. Их основные физико-химические свойства приведены в табл. 1.

Первые два вещества идентифицированы с известными ранее агликоном строфантином и гликозидом эризимотоксином (1). Остальные два оказались новыми для желтушника левкойного сердечными гликозидами, обладающими высокой биологической активностью (по данным фармакологической лаборатории). Названы они нами соответственно гликозид-И и гликозид-Л.

* Из диссертации И. Ф. Макаревича.

Свойства гликозидов и агликонов желтушника левкойного

| Наименование | Мол. вес и эмпирическая формула | Т. пл., °С | $[\alpha]_D$ | R_f | Биол. актив. в мг/кг веса кошки |
|---------------|--|------------|--------------------|-------|---------------------------------|
| Строфантин | 405,0 $C_{23}H_{32}O_5$ | 232—233 | +46,0° (этанол) | 0,11 | 0,33 |
| Эризимотоксин | 534,7 $C_{29}H_{42}O_9$ | 194—195 | +28,6° (этанол) | 0,18 | 0,095 |
| Гликозид-И | 684,3 $C_{34}H_{56}O_{13} \cdot H_2O$ | 229—230 | +17,1° (этанол) | 0,55 | 0,11 |
| Гликозид-Л | | 189—190 | -25,3° (этанол) | 0,74 | 0,12 |

Химическое изучение гликозида-И является предметом настоящего сообщения. Гликозид-И кристаллизуется из ацетон — эфира в виде бесцветных игл. Выход кристаллического продукта составляет 0,025—0,03% по отношению к сухому сырью. Гликозид легко растворим в воде и спирте, мало растворим в бензоле и хлороформе. Дает все реакции, характерные для сердечных гликозидов с пятичленным лактонным кольцом: Легалья, Раймонда, Кедде. С реактивом Келлер — Килиани образует темно-зеленое окрашивание. В 84% серной кислоте растворяется с зеленым окрашиванием, которое через 15 мин. переходит в оранжевое, а через 2 часа — в желтое.

Спектр поглощения гликозида-И в ультрафиолетовом свете показывает два максимума: максимум при 220 м μ ($\log \epsilon = 4,15$) говорит о наличии в гликозиде пятичленного лактонного кольца, а максимум при 305 м μ ($\log \epsilon = 1,49$) — альдегидной группы при C_{10} . Гликозид анализировался после высушивания в высоком вакууме при 80° в течение 3 час.

« Найдено %: С 59,76; Н 7,63
 $C_{34}H_{56}O_{13} \cdot H_2O$. Вычислено %: С 59,63; Н 7,65

Мол. вес: найдено 684,3; вычислено 684,79.

Для выяснения химического строения гликозид-И был подвергнут ступенчатому гидролизу. При воздействии фермента панкреатического сока улитки он расщепляется на пентозу и моногликозид.

Отщепившийся сахарный компонент интенсивно восстанавливает реактив Фелинга, не сбраживается дрожжами, при нагревании с соляной кислотой легко образует фурфурол. Полученный при этом фурфурол образует с флороглюцином черно-зеленый осадок фурфурол-флороглюцида, нерастворимый в спирте, что является характерным для отличия пентоз от метилпентоз.

При хроматографировании на бумаге в различных системах растворителей сахар показал одинаковые значения R_f с d -ксилозой. Из спирто-эфирного раствора сахар легко кристаллизуется в виде призм с т. пл. 145—147°; $[\alpha]_D^{22} = +18,4^\circ$ (водный раствор, через 2 часа, $c = 0,71$). В смешанной пробе с достоверной d -ксилозой сахар гликозида-И не дает депрессии температуры плавления. Получен озон в виде желтых игольчатых кристаллов с т. пл. 162—163°. Смешанная проба с образцом озона достоверной d -ксилозы имеет одинаковую температуру плавления.

По своим свойствам сахар, полученный при ферментативном гидролизе гликозида-И, оказался идентичным d -ксилозе. Это довольно редкое явление, когда в составе сердечных гликозидов обнаруживаются пентозы. После отщепления d -ксилозы от гликозида-И получается моногликозид, кристаллизующийся из метанола в виде длинных копьевидных пластинок с т. пл. 194—195°; $[\alpha]_D^{22} = +28,2^\circ$ (этанол, $c = 1,05$).

Моногликозид также вступает во все реакции, характерные для сердечных гликозидов с пятичленным лактонным кольцом. Положительная реакция Келлер — Килиани (синее окрашивание) указывает на то, что данный гликозид содержит 2-дезоксисахар.

В 84% серной кислоте гликозид растворяется с коричневым окрашиванием, которое переходит в зеленое, затем в синее.

Найдено %: С 65,02; Н 8,06
 $C_{29}H_{42}O_9$. Вычислено %: С 65,15; Н 7,92

Мол. вес.: найдено 534,3; вычислено 534,65.

Кислотный гидролиз моногликозида проходит очень легко с отщеплением одной молекулы 2-дезоксисахара. При комнатной температуре с 0,2 *N* раствором H_2SO_4 уже через 1,5 часа начинается кристаллизация агликона в виде ромбических призм. После перекристаллизации из спирта агликон имеет т. пл. 176—177°, а из смеси хлороформа и бензола 232—233°; $[\alpha]_D^{20} = +46,1^\circ$ (этанол, *c* = 0,94).

Агликон растворим в спирте и хлороформе, труднее в бензоле и очень мало растворим в воде. Дает положительные реакции Легала и Либермана и отрицательную реакцию Келлер — Килиани. В 84% H_2SO_4 растворяется с желто-зеленым окрашиванием, которое переходит в оранжевое, затем в зеленое.

Найдено %: С 68,07; Н 7,91
 $C_{23}H_{32}O_6$. Вычислено %: С 68,29; Н 7,97

Мол. вес: найдено 405,0; вычислено 404,51.

Достоверный строфантин и смешанная проба с агликоном гликозида-И имеют одинаковую температуру плавления. На бумажных хроматограммах в различных системах растворителей эти агликоны ведут себя одинаково. Агликон гликозида-И, так же как и строфантин, дает моноцетильное производное, кристаллизующееся из метанола в виде бесцветных призм с т. пл. 242—243°; $[\alpha]_D^{20} = +53,2^\circ$ (этанол, *c* = 1,00).

Найдено %: С 67,29; Н 7,71
 $C_{25}H_{34}O_7$. Вычислено %: С 67,24; Н 7,67

Мол. вес: найдено 447,01; вычислено 446,54.

Из изложенного следует, что агликон гликозид-И полностью идентичен строфантину.

Из кислого гидролизата после отделения агликона получен кристаллический 2-дезоксисахар, который плавится при 109—110°. Хроматографией на бумаге и по физико-химическим свойствам этот сахар идентифицирован с *l*-дигитоксозой.

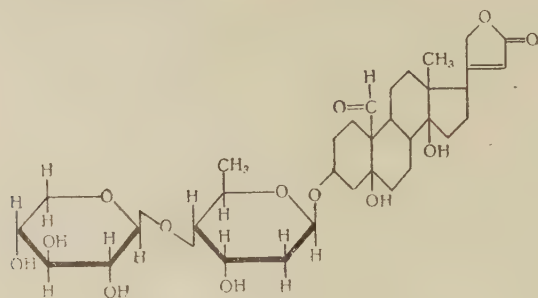
Сравнение молекулярных вращений гликозида-И ($[M]_D = +177$), моногликозида ($[M]_D = +150,6$) и агликона ($[M]_D = +186,7$) по правилу Клупе⁽²⁾ показывает, что как дигитоксоза, так и ксилоза связаны β-гликозидными связями (см. табл. 2).

Таблица 2

Сравнение молекулярных вращений метилгликопиранозидов *d*-дигитоксозы и *d*-ксилозы с молекулярными вращениями этих же сахаров в гликозиде-И

| Наименование сахара | $[M]_D$ метилгликопиранозидов | | Молекул. вращение сахарных компонентов в гликозиде-И ΔС | Конфигурация сахаров в гликозиде-И |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|---|------------------------------------|
| | α | β | | |
| <i>l</i> -Дигитоксоза | +311 | +60 ⁽³⁾ | —36,1 | β |
| <i>l</i> -Ксилоза | +252,7 | —108,5 ⁽⁴⁾ | —33,6 | β |

Таким образом, гликозид-И представляет собой строфантин (3) — β -*d*-дегитоксо- β -*d*-ксилозид. Его строение можно выразить следующей наиболее вероятной формулой:



Харьковский научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт

Поступило
16 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Максютин, ЖОХ, 28, в. 5, 1383 (1958). ² W. Klyne, Biochem. J., 47, № 4 (1950). ³ W. W. Zorbach, T. A. Payne, J. Am. Chem. Soc., 80, 5565 (1958). ⁴ E. Fischer, Ber., 28, 1157 (1895).

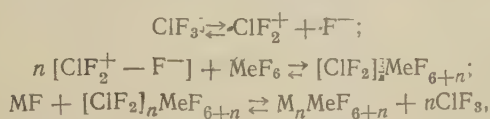
Н. С. НИКОЛАЕВ и В. Ф. СУХОВЕРХОВ

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДОВ
МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, УРАНА С ФТОРИДАМИ ЦЕЗИЯ
И АММОНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананаяевым 19 IX 1960)

О взаимодействии гексафторидов вольфрама, молибдена и урана с фторидами щелочных металлов и аммиаком впервые сообщил О. Руфф с сотр.⁽³⁾. Однако авторы не описали образующихся при этом двойных соединений, указав лишь, что при взаимодействии с газообразным аммиаком происходит восстановление урана до четырехвалентного состояния. Марин, Альберс, Дуст и другие⁽⁴⁻⁷⁾ синтезировали ряд комплексных соединений, образуемых гексафторидом урана с фторидами калия, натрия, рубидия, серебра: K_3UF_9 , Na_3UF_9 , Ag_3UF_9 , Rb_2UF_8 . Кокс и Шарп⁽⁸⁾, сновываясь на указанных работах, получили комплексные соединения, образуемые гексафторидами Mo и W с щелочными фторидами общей формулы M_2MoF_8 и M_2WF_8 , где $M=Na, K, Rb, Cs$. Основным приемом синтеза таких соединений было проведение реакции между газообразными гексафторидами и фторидами щелочных элементов по адсорбционному типу. Маргривс и Пикок^(9,10) сообщают, что взаимодействием гексафторидов молибдена и вольфрама с йодидами и фторидами щелочных металлов в растворах пентафторида йода наряду с солями общей формулы M_2MeF_8 были получены гептафторвольфраматы и гептаформолибдаты рубидия и цезия. Однако авторам, видимо, не удалось выделить соли в чистом виде, чем свидетельствуют данные приведенных анализов.

Настоящее сообщение посвящено синтезу комплексных соединений гексафторидов молибдена, вольфрама и урана с фторидами цезия и аммония общей формулы $MMeF_7$. Для синтеза этих соединений был использован принципиально новый метод, основанный на взаимодействии гексафторидов Mo, W и U с фторидами щелочных металлов в растворах трехфтористого хлора по предположительной схеме:



где $Me=Mo, W, U$; M — щелочной элемент.

Равновесие, относящееся к диссоциации трехфтористого хлора, установлено ранее⁽¹¹⁾. Растворимости отдельных компонентов в трехфтористом хлоре, определенные нами при 0° , оказались равными: MoF_6 $95,1 \pm 0,5\%$; WF_6 $99 \pm 1\%$; UF_6 $49,13 \pm 0,3\%$; CsF_3 $16,05 \pm 0,4\%$. Наибольшее значение растворимости гексафторида урана в трехфтористом хлоре совпадает с теоретически рассчитанным по закону Рауля⁽¹²⁾. Растворимость фтористого аммония в ClF_3 определить не удалось по причине

Таблица 1

| Соединение | F, вес. % | | Cs, вес. % | | NH ₄ , вес. % | | Mo, вес. % | | W, вес. % | | U, вес. % | | Примечание |
|--------------------------------------|-------------|---------|------------|---------|--------------------------|---------|-------------|---------|------------|---------|-------------|---------|---------------|
| | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. | найдено | вычисл. | |
| Cs(MoF ₇) | 37,0 ± 0,5 | 36,754 | 36,0 ± 0,3 | 36,729 | | | 26,67 ± 0,3 | 26,515 | 41 ± 0,4 | 40,886 | 47,35 ± 0,2 | 47,237 | белого цвета |
| Cs(WF ₇) | 30 ± 0,5 | 29,566 | 28,7 ± 0,3 | 29,546 | | | | | | | | | белого цвета |
| Cs(UF ₇)* | 26,32 ± 0,5 | 26,389 | 26,4 ± 0,4 | 26,372 | | | | | | | | | желтого цвета |
| NH ₄ (MoF ₇)* | 53,45 ± 0,5 | 53,848 | | | 7,45 ± 0,5 | 7,303 | 39,2 ± 0,4 | 38,847 | | | | | белого цвета |
| NH ₄ (WF ₇)* | 40,1 ± 0,6 | 39,706 | | | 5,5 ± 0,1 | 5,385 | | | 55,1 ± 0,2 | 54,908 | 61,11 ± 0,2 | 61,183 | белого цвета |
| NH ₄ (UF ₇)* | 34,57 ± 0,2 | 34,180 | | | 4,83 ± 0,2 | 4,636 | | | | | | | желтого цвета |

* Получены впервые.

быстрого сгорания соли. Горение может приобрести характер взрыва. Растворимости других фторидов щелочных металлов оказались незначительными.

Исследуемые реакции проводились в тefлоновых сосудах емкостью 100 мл путем смещения реагирующих растворов в количествах, обеспечивающих получение 30—40 соли. Гомогенный характер реакций и отсутствие побочных процессов в растворах трехфтористого хлора (восстановление, гидролиз) должно было обеспечить чистоту продукта.

Использованные в работе гексафториды приготавливались фторированием металлов газообразным трехфтористым хлором. В результате реакций между растворами MoF₆, WF₆, UF₆ и раствором фтористого цезия выпадали осадки, плохо растворимые в избытке трехфтористого хлора. Это давало возможность производить промывку этих осадков трехфтористым хлором. Путем такой промывки с последующим эвакуированием следов трехфтористого хлора удалось получить чистые соли, не содержащие исходных реагентов.

Ввиду разрушения фтористого аммония в ClF₃, для синтеза аммонийных солей была применена иная методика. В охлажденные сухим льдом насыщенные растворы гексафторидов Mo, W, U в ClF₃ небольшими порциями вносили сухой NH₄F. Следует заметить, что внесение NH₄F требует особой осторожности, из-за возможного разрушения аммонийной соли. Выпавшие кристаллы измельчались и подвергались дополнительной обработке раствором гексафторида, после чего следовала трехкратная промывка ClF₃ и эвакуирование при охлаждении. Охлаждение необходимо для предотвращения восстановления.

Выделенные соли подвергались полному химическому анализу. Содержание фтора устанавливалось титрованием раствором хлористого алюминия. Цезий определялся весовым методом в виде Cs[Co(NO₂)₆]·H₂O аммиак — отгонкой из концентрированной щелочи с последующим титрованием кислотой. Для анализа на молибден, вольфрам и уран использовались как объемные методы, так и весовые; металлы определялись в виде окислов и осаждением о-оксихинолином. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Обращает на себя внимание тот факт, что в полученных соединениях реализуется весьма редкое координационное число 7. Это согласуется с соображениями О'Брайе

а⁽¹³⁾, который считает, что «галогены в общем (особенно фтор), по-видимому, способствуют образованию соединений с этим координационным числом».

Поступило
4 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Ruff, F. Eisner, Ber., 38, 742 (1905). ² O. Ruff, F. Eisner, Ber., 34, 2926 (1907). ³ O. Ruff, A. Heinzelman, Zs. anorg. Chem., 72, 63 (1911). ⁴ H. Martin, A. Albers, Naturwiss., 33, 370 (1946). ⁵ H. Martin, A. Albers, H. Dust, Zs. anorg. Chem., 265, 128 (1951). ⁶ S. H. Smiley, D. C. Brauer et al., Ind. and Eng. Chem., 51, 191 (1959). ⁷ G. I. Cathers, M. R. Bennet, L. Jolley, Ind. and Eng. Chem., 50, 1709 (1958). ⁸ В. Сох, D. W. A. Sharp, G. Sharpe, J. Chem. Soc., 1956, 1242. ⁹ G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1957, 4390. ¹⁰ G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1958, 2170. ¹¹ Н. С. Николаев, И. М. Малюков, ЖНХ, 2, 687 (1957). ¹² Х. Бернхардт, Е. Барбер и др., Вторая Международ. конфер. о мирному использованию атомной энергии, докл. № 932, Женева, 1958. ¹³ Химия координационных соединений, под ред. Д. Бейлара, ИЛ, 1960.

А. А. ПОНОМАРЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
НИТРОГРУППЫ ХЛОРОМ В НИТРОБЕНЗОЛЕ
И *m*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА НИХ
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 VII 1960)

Нитросоединения, особенно ароматические, хорошо изучены (¹) и благодаря своей доступности широко применяются в качестве исходных продуктов для синтеза различных органических соединений. Мы исследуем получение ароматических галоидопроизводных из нитросоединений с помощью реакции прямого замещения нитрогруппы галоидом. Для реакции прямого замещения нитрогруппы хлором нами предложен ряд новых агентов, в том числе и CCl_4 (²⁻⁵). Четыреххлористый углерод содержит высо-

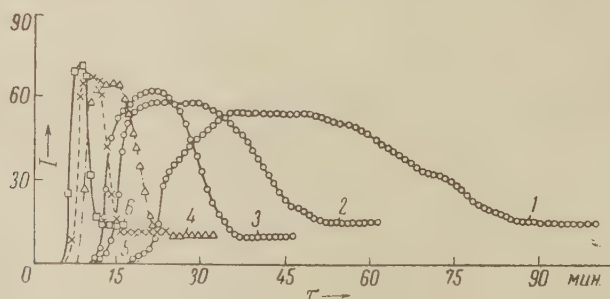


Рис. 1. Зависимость скорости реакции CCl_4 с нитробензолом от температуры. 1 — 250°, 2 — 260°, 3 — 270°, 4 — 280°, 5 — 290°, 6 — 300°

кий процент хлора (92,2%) и имеет ряд других преимуществ перед наиболее часто применяемым агентом PCl_5 .

В связи с тем, что прямое замещение нитрогруппы хлором с помощью CCl_4 может найти широкое применение как в лабораториях, так и в технике, нами проведено исследование кинетики реакции некоторых нитросоединений с CCl_4 . В качестве нитросоединений взяты нитробензол и *m*-хлорнитробензол.

Исследование кинетики реакции CCl_4 с указанными нитросоединениями проводилось на термофотометре системы А. А. Пономаренко, который ранее нами назывался термофотоколориметром (⁶). Прибор дает возможность замерять интенсивность поглощения света запаянной стеклянной трубкой, содержащей реагенты, в видимой части спектра в процессе реакции.

Нами установлено, что при реакции CCl_4 с ароматическими нитросоединениями в качестве промежуточных или конечных продуктов получают NO_2 , NO , NOCl , COCl_2 , CO , CO_2 , H_2O , ароматические хлорсодержащие соединения и некоторые другие вещества. При реакции CCl_4 с нитробензолом получен хлорбензол с выходом 82% от теоретического и немного

хлорбензола. *м*-Дихлорбензол получен из *м*-хлорнитробензола с выходом 92% от теоретического.

Из всех приведенных веществ окраску имеет NO_2 и NOCl . Первое соединение получается в самом начале процесса, последнее — в конце его. Реакция замещения нитрогруппы хлором протекает с появлением, накоплением и уменьшением содержания NO_2 в трубке в процессе реакции.

Реакция CCl_4 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Соединения взяты в реакцию из расчета 0,0337 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и 0,0840 г CCl_4 (1 : 2) на 1 мл емкости трубки ($v \sim 6,2$ мл).

Заполненные трубки вкладывались в термофотометр, отрегулированный на нужную температуру. На рис. 1 дан график зависимости скорости реакции от температуры, показывающий, что при 250° (кривая 1) реакция с образованием двуокиси азота начинается на 17-й мин. Поглощение света (I , %) довольно быстро увеличивается, достигая своего максимального значения на 35-й мин. Затем, на протяжении 15 мин., I остается практически постоянным, после чего в течение 38 мин. происходит медленное понижение его значения. На 87-й мин. I достигает своего минимума. При этом, как показали специально поставленные опыты, реакция превращения нитросоединения в хлоросоединение практически заканчивается. С момента выделения NO_2 и до окончания реакции прошло 70 мин. При температуре 260, 270, 280, 290 и 300° реакция начинается раньше — соответственно через 12, 10, 8, 6, 5 мин. и заканчивается быстрее — через 40, 27, 17, 11,7 мин.

Найденные значения температурного коэффициента реакции ($250\text{--}300^\circ$) колебались в пределах 1,48—1,75. При повышении температуры от 250 до 300° скорость реакции увеличилась в 10 раз.

Для реакции нитробензола с CCl_4 была вычислена энергия активации, исходя из уравнения Аррениуса (^{8, 9}):

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Заменяя в этом уравнении k_1/k_2 на t_2/t_1 , где t_1 и t_2 время, необходимое для достижения 40% поглощения света трубками (время отсчитывалось начиная от момента увеличения значения I и до достижения нужного процента поглощения света трубкой в конце процесса замещения) при температуре 270 и 280° , получаем брутто-энергию активации сложной реакции, протекающей между нитробензолом и CCl_4 , равную 34,5 ккал/моль.

Зависимость скорости реакции нитробензола с CCl_4 от процента заполнения емкости трубки реагирующими веществами видна из рис. 2. При заполнении трубок нитробензолом и CCl_4 (1 : 2) на 2; 4; 6; 8; 10% их емкости длительность реакции последовательно составляет 157, 33, 14, 10 и 7 мин. Увеличение процента заполнения емкости трубки с 2 до 10 вызывает ускорение реакции в 22,4 раза. Эти данные показывают большую зависимость скорости реакции изучаемых соединений от давления.

Исходя из количества взятых в реакцию компонентов было подсчитано примерное давление в трубках к моменту начала выделения NO_2 системой. Найденно, что при заполнении трубки реагирующими веществами на 2% их емкости, давление составит около 12 ат. При заполнении на 4 и 6% давление будет около 18 и 23 ат.

Реакция CCl_4 с *м*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$. Соединения брались в реакцию из расчета 0,0430 г *м*-хлорнитробензола и 0,0840 г CCl_4 (1 : 2) на 1 мл емкости трубки. Реакция проводилась при температуре 260, 270 и 280° . Продолжительность реакции при указанных температурах оказалась равной соответственно 52, 30 и 22 мин. Температурный коэффициент реакции для интерва-

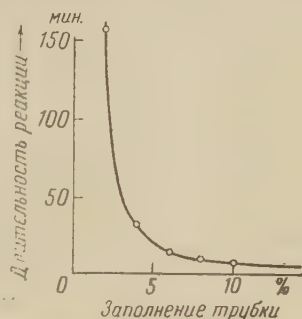


Рис. 2. Зависимость продолжительности реакции CCl_4 с нитробензолом от процента заполнения емкости трубки реагентами. Реакция проводилась при 290°

ла температуры 260—270° и 270—280° равен 1,73 и 1,36. Брутто-энергия активации равна 23,5 ккал/моль.

Реакция нитробензола, *m*- и *n*-хлорнитробензола с CCl_4 протекает аналогично. Для расшифрования механизма реакции первых двух соединений с CCl_4 приведем данные, полученные при изучении реакции NOCl и COCl_2 с *n*-хлорнитробензолом, а также NO_2 с CCl_4 .

Реакция CCl_4 с NO_2 . В трубку емкостью 6,8 мл помещено 0,0592 г NO_2 и 0,2652 г CCl_4 . При нагревании трубки на термофотометре в течение 276 мин. при температуре от 14 до 290° наблюдалось следующее изменение поглощения света:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| τ , мин. | 0 | 15 | 30 | 40 | 60 | 70 | 90 | 110 | 130 | 150 | 180 | 200 | 276 |
| t , °C | 14 | 51 | 138 | 186 | 246 | 269 | 290 | 290 | 290 | 290 | 290 | 290 | 290 |
| I , % | 0 | 33 | 84 | 85 | 85 | 83 | 81 | 75 | 64 | 43 | 21 | 20 | 25 |

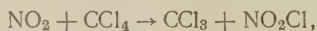
В трубке найдены фосген, хлористый нитрозил, хлор. Протекающую реакцию можно записать следующим уравнением:



NO_2 , являясь радикалом (¹⁰), при температуре выше 250°, очевидно будет реагировать с CCl_4 по радикальному механизму:



или

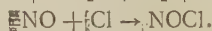
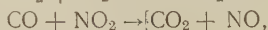
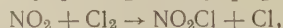
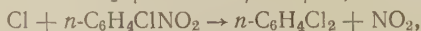
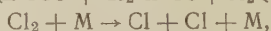


Реакция COCl_2 с *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$. В трубку емкостью 9,1 мл помещалось 0,110 г *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ и 0,160 г COCl_2

| | | | | | | | | | | | |
|---------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| τ , мин. | 0 | 41 | 42 | 45 | 48 | 50 | 53 | 55 | 64 | 68 | 80 |
| τ , °C | 16 | 215 | 218 | 225 | 234 | 238 | 245 | 250 | 266 | 273 | 290 |
| I , % | 0 | 0 | 1 | 3 | 12 | 24 | 40 | 46 | 28 | 18 | 25 |

Из продукта реакции выделен *n*-дихлорбензол с выходом 87% от теоретического. В газах найдены COCl_2 , CO_2 , NOCl .

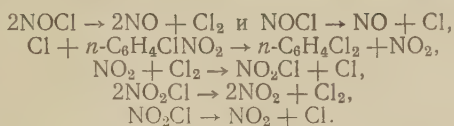
Фосген является источником молекулярного и, в некоторых условиях возможно, атомарного хлора (¹¹). Учитывая эту реакцию, протекающую при температуре выше 220°, можно записать:



Реакция NOCl с *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$. При нагревании *n*-хлорнитробензола с NOCl , взятым в избытке, при 205° поглощение света трубкой при ее нагревании в течение 0; 2; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30 и 35 мин. составило 0; 13; 25; 35; 42; 48; 51; 55; 54; 55%. После охлаждения в трубке сконденсировалась темная жидкость с синеватым оттенком. В продукте реакции найден *n*-дихлорбензол, NO , NO_2 и NOCl .

Как указывает Н. Н. Семенов (¹⁰), хлористый нитрозил может распадаться с образованием NO и атомарного хлора, способного начать цепной процесс. В таком случае реакцию между NOCl и *n*-хлорнитробензолом

протекающую выше 200°, можно представить как цепную:

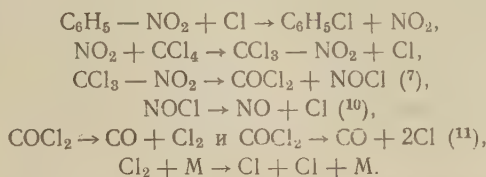


Механизм реакции CCl_4 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Полихлоралканы, например, CCl_4 реагируют с алифатическими углеводородами по радикальному механизму уже при 130—140°⁽¹¹⁾. Учитывая высокую температуру, при которой протекает реакция между CCl_4 и ароматическими нитросоединениями, а также характер веществ, получающихся в качестве промежуточных продуктов, следует полагать, что реакция между указанными соединениями протекает по цепному механизму:

рождение цепи:

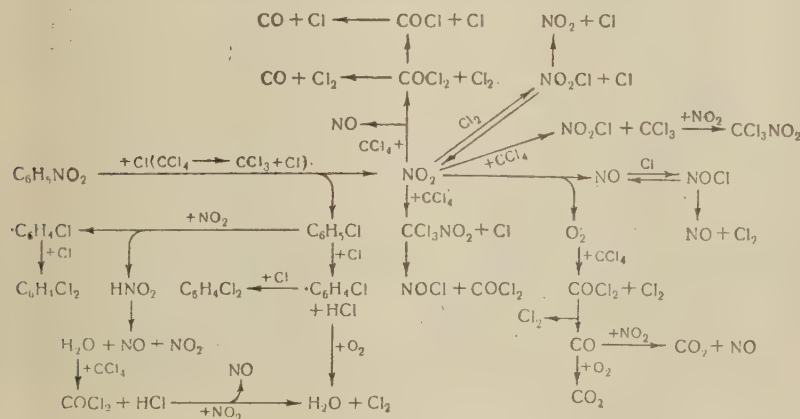


азвитие цепи:



Обрыв цепи может произойти за счет рекомбинации радикалов и атомов, также другим путем.

Исследование кинетики реакции ароматических нитросоединений с CCl_4 показало, что эта реакция является сложной, где одновременно протекают ряд последовательных и параллельных реакций. В случае нитробензола процесс можно представить следующей общей схемой:



Львовский торгово-экономический институт

Поступило
2 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, 1956.
- ² А. А. Пономаренко, Авт. свид. 105314 (1949); 105332 (1949); 105418 (1950).
- ³ А. А. Пономаренко, Т. Е. Соловьева, Авт. свид. 105417 (1949).
- ⁴ А. А. Пономаренко, Укр. хим. журн., **24**, 68 (1958).
- ⁵ А. А. Пономаренко, 8 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Реф. докл. и сообщений, № 2, 255 (1959).
- ⁶ А. А. Пономаренко, Р. Е. Шиндель, ЖНХ, **306** (1960).
- ⁷ G. A. Gardner, I. W. Jox, J. Chem. Soc., **115**, 1188 (1919).
- ⁸ А. И. Коган, Смолы из многоосновных кислот и многоатомных спиртов, М., 1938, стр. 22.
- ⁹ А. А. Пономаренко, ЖПХ, **23**, 256 (1950).
- ¹⁰ Н. Н. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 54, 60, 253.
- ¹¹ А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 6, М., 1957, стр. 10.
- ¹² Г. А. Разуаев, Н. С. Василейская, Усп. хим., **22**, в. 1, 36 (1953).

Член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ, Л. М. ТЕРМАН и Г. Г. ПЕТУХОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРКАРБОНАТОВ В РАСТВОРЕ

В нашей работе (1) по распаду дибензил- и дициклогексилперкарбонатов в различных растворителях было найдено, что RO-радикалы, получающиеся в результате перекиси

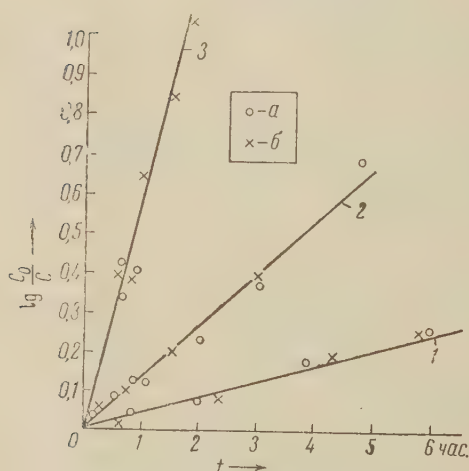
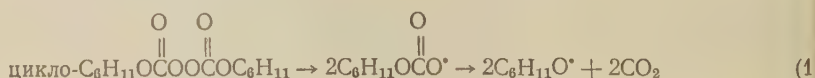


Рис. 1. Разложение дициклогексилперкарбоната $C_0 = 0,1$ моля/л. 1 — в CCl_4 , $t = 50^\circ$; 2 — в C_6H_6 , $t = 50^\circ$; 3 — в C_6H_6 , $t = 60^\circ$. а — без ДФПГ; б — с ДФПГ

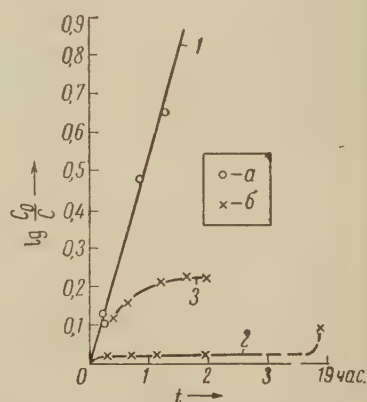
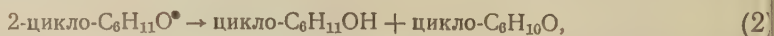


Рис. 2. Разложение дициклогексилперкарбоната в $\text{изо-C}_8\text{H}_7\text{OH}$. $C_0 = 0,06$ моля/л, $T = 25^\circ$; 1 — без ДФПГ; 2 — с ДФПГ; 3 — ДФПГ добавлен через 15 мин. после начала разложения

в некоторых растворителях, таких как бензол, CCl_4 , уксусная кислота диспропорционируют

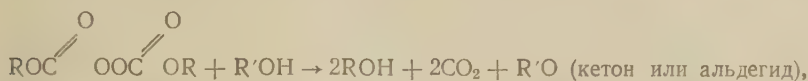


и растворитель не принимает участия в реакциях радикалов. Весьма вероятно, что процесс (2) проходит в клетке растворителя. В спиртах мы наблюдали участие растворителя, который, отдавая водород RO-радикалам, переходил в альдегид или кетон.

В настоящей работе исследовался механизм взаимодействия RO-радикалов с растворителем с помощью фиксатора радикалов α, α -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ), а также использованием метода меченых атомов. На рис. 1 и 2, в координатах $\ln \frac{C_0}{C} - t$, где C_0 — начальная концентрация перкарбоната в растворе, а C — концентрация его ко времени t , представ

лена скорость разложения дициклогексилперсидикарбоната в четыреххлористом углероде и бензоле (0,1 моля/л) и изопропиловом спирте (0,06 моля/л). Как видно из рис. 1 и 2, добавки ДФПГ совершенно не влияют на скорость разложения в четыреххлористом углероде и бензоле, что указывает на отсутствие инициированного разложения перкарбоната в этих растворителях, тогда как при распаде в изопропиловом спирте добавки ДФПГ полностью затормаживают процесс.

Для более подробного изучения механизма разложения перкарбонатов в спиртах, которое протекает по общему уравнению



исследовалась система, в которой $\text{R} = \text{R}'$. Наиболее удобным оказалось применение $\text{R} = \text{R}' = \text{изо-С}_3\text{H}_7$. Мы вводили метку C^{14} как в изопропильный радикал перекиси, так и спирта. Ацетон, выделенный из реакционной смеси при разложении меченного C^{14} диизопропилперкарбоната в неактивном изопропиловом спирте, оказался совершенно неактивным.

При проведении этой же реакции с неактивной перекисью в меченном C^{14} спирте активность ацетона соответствовала спирту (табл. 1).

Таблица 1

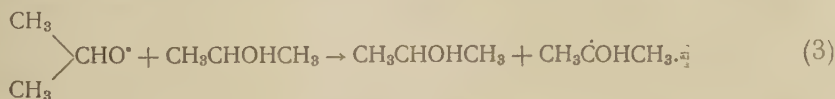
Разложение диизопропилперкарбоната в изопропиловом спирте
 $\text{C}_0 = 0,2 - 0,4$ моля/л; $t = 50 - 60^\circ$

| Активность в имп/мин * | | Активность 2,4-динитрофенилгидразона ацетона | | Активность изопропилового спирта, выделен. после реакции | | |
|----------------------------------|--------------------------|--|---------------|--|---------------------|---------------|
| диизопропилпероксидикарбоната ** | изопропилового спирта ** | в имп/мин * | в % к исходн. | в имп/мин * | с учетом разбавлен. | в % к исходн. |
| Неактивный | 48 300 | 43 920 | 91,2 | — | — | — |
| 72 000 | Неактивный | 1170 | 1,6 | 1890 | 74 000 | 102,5 |

* Радиометрический анализ производился на счетчике внутреннего наполнения. Ошибка измерения $\pm 3\%$.

** Перекись и спирт были взяты мечеными по вторичному С.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что $\text{изо-С}_3\text{H}_7\text{O}^\cdot$ -радикал, образующийся из перекиси по уравнению (1), переходит целиком в спирт за счет отрыва водорода растворителя



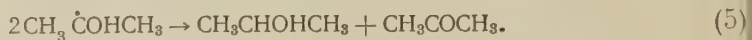
На основании работ Хараща ⁽²⁾ известно, что свободные радикалы отрываю водород С — Н-группы изопропилового спирта и образуется новый спиртовый радикал, который в нашем случае изомерен радикалу, получающемуся из перекиси.

Следует предположить, что этот радикал и инициирует распад перекиси:



Таким образом объясняется, что ацетон образуется только из спирта-растворителя. (Ввиду малой концентрации перекиси в растворе можно пренебречь тем количеством спирта, которое образуется из перекиси и может затем участвовать в реакциях с радикалами. К концу разложения количество его будет составлять всего 5 г/л.)

Можно предположить, что кроме уравнения (4) ацетон мог образоваться за счет реакции диспропорционирования спиртового радикала:



Эта реакция обычно принята для объяснения образования ацетона при реакции радикального дегидрирования изопропилового спирта (2). Чтобы решить, действительно ли имеет место такая реакция, мы использовали в качестве растворителя при разложении диизопропилперкарбоната изопропиловый спирт, дейтерированный в гидроксиле, который должен был дать по уравнению (5) ацетон и $\text{CH}_3\text{CDODCH}_3$.

Спирт, отмытый от дейтерия гидроксила, по изотопному анализу и и.-к. спектру содержания дейтерия не показал. Наши наблюдения находятся в

согласии с недавно появившейся работой (3), в которой использовался оптически активный вторичный бутиловый спирт при фотолизе бензофенона. По сохранению оптической активности спирта растворителя показано отсутствие реакции диспропорционирования (5).

Таким образом реакция диизопропилперкарбоната в изопропиловом спирте может быть представлена последовательно реакциями (1), (3), (4).

На основании полученных данных можно было ожидать, что пер-

Таблица 2
Иницирование реакции между CCl_4 и *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при 60° (в молях выделившегося HCl на 1 моль взятой перекиси)

| | Концентрац. перекиси, мол/л | | | |
|--------------------------|-----------------------------|------|------|-------|
| | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,005 |
| Перекись бензонла | — | 5,27 | 5,65 | 13,65 |
| Дибензилперкарбонат | — | 19,7 | 39,4 | 66,0 |
| Дициклогексилперкарбонат | 12,0 | 41,0 | 64,5 | 112 |

карбонат окажется активным инициатором описанной ранее реакции CCl_4 со спиртами (4). Данные по этой реакции сведены в табл. 2.

При применении перекиси бензоила и других ациальных перекисей для иницирования этого процесса оставалось неясным, как начинается эта реакция: за счет $\text{CCl}_3\dot{\text{C}}$ -радикала, образующегося при взаимодействии радикалов перекиси с CCl_4 , или за счет $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{ONCH}_3$ -радикалов, образующихся при взаимодействии с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

На примере перкарбоната показано, что первичным процессом является реакция радикалов, образующихся по уравнению (1), со спиртом.

Так как $\text{RO}\cdot$ -радикалы, в отличие от $\text{R}\cdot$ -радикалов, с CCl_4 не взаимодействуют, выход активных $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{ONCH}_3$ -радикалов на моль перекиси будет значительно выше в случае иницирования перкарбонатами.

Поступило
29 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, ЖОХ, 30, 2387 (1960). ² M. S. Khasch, J. L. Rowe, W. H. Urry, J. Org. Chem., 16, 905 (1951). ³ J. N. Pitts, R. L. Letsinger et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 1068 (1959). ⁴ Г. А. Разуваев, Б. Н. Морыганов, А. С. Волкова, ЖОХ, 25, 425 (1955).

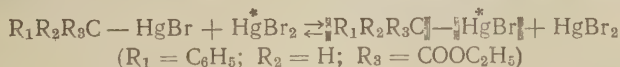
Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ, В. И. СОКОЛОВ и И. П. БЕЛЕЦКАЯ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО
ОБМЕНА ЭТИЛОВОГО ЭФИРА α -БРОММЕРКУРФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
С БРОМНОЙ РТУТЬЮ, МЕЧЕННОЙ Hg^{203}

Как известно, среда является одним из основных факторов, определяющих скорость и механизм протекания процессов. Изменение среды может привести к изменению скорости реакции или частичному изменению механизма, которое ведет к усложнению кинетики (смешанный кинетический порядок). Значительно реже удается изменением свойств среды полностью изменить механизм процесса. Названные случаи достаточно подробно изучены на примере реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. В последние годы началось интенсивное исследование реакций электрофильного замещения, однако систематического изучения влияния природы растворителя на механизм реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода до сих пор не проводилось. Неполное исключение составляет серия работ Крама (¹⁻⁹), где изучено влияние растворителя на стереохимический (но не кинетический) результат теролитического разрыва связи углерод — углерод.

В настоящей работе впервые сообщается об изменении кинетического порядка и механизма реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода с изменением растворителя. В качестве объекта исследования была выбрана реакция изотопного обмена этилового эфира α -броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью, меченной Hg^{203} :



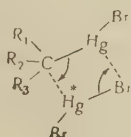
Кинетика реакции снята в пиридине и 70% водном диоксане*. Показано, что в пиридине реакция имеет суммарный второй порядок (первый по каждому из компонентов)

$$K_2 = 6,60 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек} \quad \text{при } 60^\circ.$$

Параметры уравнения Аррениуса: $E = 16,3$ ккал/моль, $\lg A = 9,5$. Энтропия активации $\Delta S = -15,5$ энтр. ед. при 60° .

$$K_2 = 10^{9,5} \exp \left(- \frac{16300}{RT} \right).$$

Мы полагаем, что реакция протекает между молекулами ртутноорганического соединения и бромной ртути через реакционный комплекс с одно-



* Эксперимент полностью будет опубликован в Изв. АН СССР, ОХН.

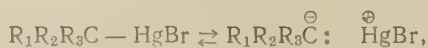
временной нуклеофильной сольватацией пиридином уходящего атома ртути что значительно облегчает протекание процесса. Вероятно, в реакции принимает участие пиридиновый комплекс бромной ртути $C_5H_5N \cdot HgBr_2$.

При изучении изотопного обмена в 70% водном диоксане найдено, что реакция имеет общий первый порядок: первый по ртутноорганической ос и нулевой по бромной ртути.

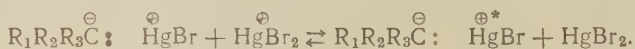
$$K_1 = 5,58 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1} \text{ при } 60^\circ.$$

Параметры уравнения Аррениуса: $E = 26,7$ ккал/моль, $\lg A = 14,3$. Энтальпия активации $\Delta S = +4,6$ энтр. ед. при 60° .

Кинетический первый порядок при электрофильном изотопном обмене наблюдается впервые. Этот результат может быть объяснен тем, что наиболее медленной стадией процесса, определяющей его скорость в целом является стадия ионизации ртутноорганического соединения*. По всей вероятности, такая ионизация происходит с образованием внутренней ионной пары**.



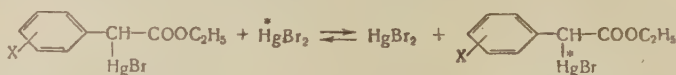
которая во второй, быстрой стадии обменивается с бромной ртутью.



Таким образом, изменение растворителя, по-видимому, привело к изменению механизма реакции. Насколько нам известно, до сих пор не опубликовано случаев кинетического подтверждения механизма S_E1 .

Сопоставление результатов, полученных при проведении реакции в пиридине и водном диоксане, показывает, что реакция в пиридине значительно облегчается; это прежде всего выражается в резком уменьшении энергии активации. Отметим, что добавки пиридина сильно ускоряют реакцию обмена в диметилформамиде. Не исключена возможность, что варьирование среды удастся создать условия, при которых можно будет наблюдать постепенный сдвиг кинетики от первого порядка ко второму.

Для случая изотопного обмена в водном диоксане, кинетика которого подчиняется первому порядку, нами было изучено влияние структурных факторов на скорость реакции на примере этиловых эфиров различных α -броммеркурарилуксусных кислот



где $X = n\text{-F}$, $n\text{-Cl}$, $n\text{-Br}$, $n\text{-J}$, $n\text{-CH}_3$, $n\text{-трет.-C}_4\text{H}_9$, $o\text{-CH}_3$. По влиянию на скорость реакции заместители располагаются в следующий ряд*** (в порядке замедления):

| | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------|--------------|-----|-----------------|-----------------|--------------------------|
| X | $n\text{-J}$, Br, Cl | $n\text{-F}$ | H | $o\text{-CH}_3$ | $n\text{-CH}_3$ | $n\text{-C}_4\text{H}_9$ |
| Период полуобмена (мин.) | 340 | 500 | 620 | 1500 | 2000~3000 | |

что согласуется с представлением о механизме S_E1 .

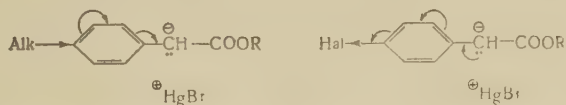
Действительно, алкильные заместители (независимо, в первом приближении, пара- или орто-), подавая электроны, должны увеличивать электронную плотность у реакционного центра и тем препятствовать ионизации, а

* Значительная лабильность связи $C-Hg$ в соединениях изучаемой структуры хорошо известна (¹⁰, ¹¹).

** По-видимому, в этом случае имеет место именно ионизация (¹³, ¹²), а не диссоциация, так как маловероятно, чтобы данная реакция могла протекать через кинетически свободные заряженные частицы.

*** Точность метода не позволяет обнаружить различия между влиянием хлора, брома и йода.

галоиды, оттягивая электроны, частично нейтрализовать заряд возникающего бензильного карбаниона, стабилизируя его и тем облегчая ионизацию.



Вопрос о стереохимии этой *SEI*-реакции пока остается открытым.

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. J. Cram, J. Allinger, A. Langemann, Chem. and Ind., 1955, 919.
- ² D. J. Cram, A. Langemann, J. Allinger, K. R. Kopecky, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5740 (1959). ³ D. J. Cram, A. Langemann, F. Hauck, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5750 (1959). ⁴ D. J. Cram, K. R. Kopecky, T. Hauck, A. Langemann, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5754 (1959). ⁵ D. J. Cram, A. Langemann, W. Lwowski, K. R. Kopecky, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5760 (1959). ⁶ D. J. Cram, F. Hauck, K. R. Kopecky, W. D. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5767 (1959). ⁷ D. J. Cram, J. L. Mateos, T. Hauck, A. Langemann, K. R. Kopecky, W. D. Nielsen, J. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5774 (1959). ⁸ D. J. Cram, Ch. A. Kingsbury, A. Langemann, J. Am. Chem. Soc., 81, № 21, 5785 (1959). ⁹ D. J. Cram, Ch. C. Kingsbury, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc., 81, N 21, 5835 (1959).
- ¹⁰ О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 116, № 4, 617 (1957). ¹¹ О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Л. Р. Филиппенко, Научн. докл. высш. школы, Хим. и хим. технол., № 4, 754 (1958). ¹² S. Winstein, J. S. Gall, Tetrahedron Letters, № 2, 31 (1960). ¹³ S. Winstein, J. S. Gall, M. Hojo, S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 82, № 4, 1010 (1960).

А. П. СИМОНОВ, Д. Н. ШИГОРИН, Т. В. ТАЛАЛАЕВА
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ АЛКОГОЛЯТОВ ЛИТИЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

СВЯЗЬ $O - Li \dots O$

Изучение строения литийорганических соединений различными методами (и.-к. спектры, криоскопия, дипольные моменты (¹⁻³)) показало, что эти соединения ассоциированы. Комплексы литийорганических соединений по своей природе подобны известным комплексам В, Ве, Al, возникающим вследствие образования трехцентровых молекулярных орбит с участием электронов, образующих первичные химические связи В — Н, Ве — С, Al — С и т. п. (^{4,5}). В отличие от групп Li — С, Al — С и т. п. группы Li — О, Al — О и другие могут образовывать вторичные химические связи не только путем образования многоцентровых электронных молекулярных орбит, но и путем акцепторно-донорного взаимодействия, вследствие чего комплексы с участием групп Li — О, Al — О и другие должны быть прочнее, чем с участием связей первого типа.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения строения соединений $R - O - Li$ и экспериментальной проверки высказанных соображений относительно их комплексообразования.

Наиболее подробно из полученных нами алкоголятов лития был изучен третичный бутилат лития, трет.- C_4H_9OLi , хорошо растворимый в различных органических растворителях. Это соединение было получено действием металлического лития на третичный бутиловый спирт в среде диэтилового эфира, выделено далее в кристаллическом виде и очищено четырехкратной перекристаллизацией из эфира и гексана.

Получение соединений $R - O - Li$ и различные операции с ними проводились в атмосфере аргона.

С целью изучения свойств связи $O - Li$ была измерена удельная электропроводность трет.- C_4H_9OLi в гексановом растворе с концентрацией 1,17 N при комнатной температуре, оказавшаяся меньшей, чем $2 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1}$. Измеренный В. Н. Васильевой дипольный момент третичного бутилата лития в гексановом растворе при $+25^\circ \text{C}$ близок к 0,74 D.

Наконец, из данных измерений молекулярного веса методом криоскопии, любезно проведенных В. А. Дубовицким и О. В. Ногиной, следует, что трет.- C_4H_9OLi , растворенный в циклогексане, ассоциирован при концентрации раствора 0,088 N, причем фактор ассоциации оказался равным 5 (мол. вес вычислен 80,06, найден 396). Значение дипольного момента, приведенное выше, по-видимому, относится к комплексу, образование которого возможно также и в гексановом растворе.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать заключение о ковалентном характере связи $O - Li$ в трет.- C_4H_9OLi и наличии ассоциации уже в слабом растворе. И.-к. спектры, измеренные нами для трет.- C_4H_9OLi в кристаллическом состоянии и в растворах (табл. 1), подтверждают высказанное заключение. Спектры снимались на двухлучевых и. к. спектрометрах ИКС-14 и Н-800 фирмы Хильгер.

Таблица 1

| Кристаллич. состояние (паста в вазелиновом или фторированном масле) | Раствор в гексане 1,47 N; слой 50μ | Раствор в CCl ₄ 0,4N; слой 50μ | Отнесение частот (°-°) |
|---|------------------------------------|---|---|
| 2945 (о. с.) | ~2950 (с.) | 2950 (с.) | } Вал. колеб. C—H |
| 2850 (с.) | ~2850 (ср.) | 2850 (ср.) | |
| 1925 (сл.) | | | |
| 1470 (сл.) | ~1460 (сл.) | 1467 (ср.) | } Деформ. колеб. CH ₃ -групп |
| 1375 (ср.) | 1378 (сл.) | 1378 (ср.) | |
| 1353 (с.) | 1355 (ср.) | 1354 (с.) | |
| 1209 (о. с.) | 1212 (о. с.) | 1210 (о. с.) | Вал. колеб. $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$ C—O Деформ. колеб. («качание») CH ₃ -групп $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$ C—O—(Li) |
| 1013 (ср.) | 1012 (сл.) | 1009 (сл.) | |
| 970 (о. с.) | 971 (с.) | 971 (с.) | |
| 883 (сл.) | 868 (о. сл.) | 880 (о. сл.) | Деформ. колеб. («качание») CH ₂ -групп |
| 748 (ср.) | 746 (ср.) | ? | Вал. колеб. C—C |
| 578 (о. с.) | 580 (с.) | 579 (с.) | } Колеб. ассоциир. O—Li |
| 507 (с.) | 510 (ср.) | 510 (ср.) | |
| 462 (ср.) | 463 (ср.) | 461 (ср.) | } Деформ. колеб. C—C—C |
| ~395 (с.) | ~400 (ср.) | 400 (ср.) | |

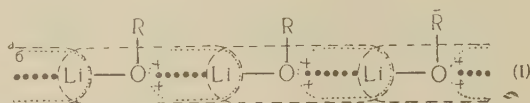
И.-к. спектры растворов трет.-C₄H₉OLi в гексане, CCl₄, циклогексане, оксане, диэтиламинe, триэтиламинe не отличаются существенно от спектра кристаллического образца. Повышение температуры в случае раствора в триэтиламинe до +70—80° C также не приводит к заметному изменению спектра. Такая индифферентность трет.-C₄H₉OLi по отношению к активным растворителям и повышенным температурам свидетельствует о большой прочности его комплексов.

Грубый расчет, проведенный для CH₃OLi, показывает, что появление частоты валентного колебания свободной группы O—Li следует ожидать в области 1400—1700 см⁻¹; однако данные работ по и.-к. спектрам спиртов (⁶⁻⁹), а также спектры трет.-C₄H₉ONa и трет.-C₄H₉OK, полученные нами для сравнения, не позволяют ни одну из полос в указанной или в какой-либо другой области отнести к колебаниям свободной группы O—Li. В то же время интенсивные полосы в длинноволновой части спектра с частотами 580 см⁻¹ и 510 см⁻¹, отсутствующие в спектре трет.-C₄H₉OH и исчезающие в первую очередь при распаде трет.-C₄H₉OLi на воздухе, по-видимому, следует отнести к сложным колебаниям цепочки с литиевыми связями («мостиками»)... Li—O...Li—O...Li— в комплексе, имеющем, возможно, пространственное строение (тетраэдрического типа) в случае гексамера.

Функ (¹⁰), изучавший спектры комбинационного рассеяния и и.-к. спектры ацетилацетатов Be и Li, отнес в последнем случае к колебанию металл—лиганд полосу с частотой 510 см⁻¹. Природа связи в мостике O—Li...O квазиароматического цикла ацетилацетоната лития (¹¹) мало отличается от рассматриваемого нами случая, но, по-видимому, прочность ее в первом случае больше.

Существование прочных комплексов трет.-C₄H₉OLi, вероятно, можно объяснить двумя причинами: 1) образованием трехцентровых межмолекулярных электронных орбит путем предоставления атомом лития одной молекулы свободной *p*-орбиты для электронов, участвующих в σ-связи O—Li другой молекулы; в результате этого пара валентных электронов участвует в образовании двух связей O—Li...O (I a); 2) акцепторно-донорным взаимодействием за счет использования неподеленной парой *p*-электронов атома кислорода свободной *p*-орбиты лития в другой молекуле,

дополнительно упрочняющим межмолекулярную связь (I б). В рассматриваемом случае, имея в виду перекрывающиеся трехцентровые молекулярные орбиты и участие в образовании межмолекулярной связи неподеленной пары p -электронов атома кислорода, по-видимому, можно говорить о значительном обобществлении электронов с образованием многоцентровых молекулярных орбит. Можно предположить в кристаллах существование своеобразных полимерных цепочек, состоящих из некоторого числа квазисопреженных связей $O - Li \dots O$, вида (I)



или каких-либо других образований с эффективным обобществлением электронов, что может привести к уменьшению разности энергии между основным и возбужденным электронными состояниями системы. Основанием для такого предположения может служить факт обнаружения люминесценции у соединений этого класса.

Нами получен спектр люминесценции кристаллического и растворенного в гексане трет.- C_4H_9OLi (довольно яркое в случае кристаллов и значительно более слабое в растворах свечение) при возбуждении длиной волны $\lambda = 365$ мк при $T = 77^\circ K$, представляющий собой широкую полосу с максимумом в области 430 мк. В случае раствора в гексане максимум полосы флуоресценции около 410 мк. Поглощение света системой в рамках нашего рассмотрения можно объяснить переходом электрона с многоцентральной молекулярной орбиты основного состояния на возбужденную многоцентровую орбиту. Другая возможность возбуждения системы состоит в переходе электрона неподеленной пары атома кислорода на возбужденную многоцентровую орбиту.

Кроме описанного соединения нами были изучены и-к. спектры ряда алколюлятов лития с нормальным алифатическим радикалом: CH_3OLi , C_2H_5OLi , $n-C_3H_7OLi$ и $n-C_4H_9OLi$. Эти алколюляты представляют собой кристаллические соединения, разлагающиеся на воздухе, очень слабо растворимые или вовсе нерастворимые в органических растворителях (гексан, циклогексан, бензол, толуол, пиридин, диоксан, диэтиламин, триэтиламин и др.), ввиду чего нам не удалось получить достаточно четких спектров растворов. Спектры кристаллических образцов (паста в вазелиновом или фторированном масле) приведены в табл. 2 (частоты в cm^{-1}).

Имея в виду, что третичный бутилат лития прочно ассоциирован, можно предположить, что алколюляты лития с неразветвленными алифатическими радикалами еще более прочно ассоциированы, чем объясняется их нерастворимость или очень слабая растворимость (у алколюлятов с более длинной углеводородной цепочкой) в тех растворителях, в которых трет.- C_4H_9OLi хорошо растворяется. Существование ассоциатов соединений $ROLi$ находится в согласии с данными о способности металл-алкоксидов полимеризоваться⁽²⁰⁾. Соединения $n-ROLi$ также дают спектры люминесценции (в настоящей работе мы не будем подробно рассматривать этот вопрос), что, возможно, служит подтверждением наличия ассоциации между молекулами в кристаллах. С этой точки зрения, учитывая данные по и-к. спектрам соответствующих спиртов, алколюлятов Ge, Al и т. п.^(12, 6, 13-19), спектры метилатов и этилатов Na и K, полученные нами для сравнения, а также поведение полос в спектрах при воздействии на $R - O - Li$ воздуха (размытие полос вплоть до исчезновения), можно приблизительно провести отнесение основных полос в спектрах и, в частности, к сложным колебаниям ассоциированных групп $O - Li$ в комплексах полосы с частотами: CH_3OLi 670 cm^{-1} , 537 cm^{-1} ; C_2H_5OLi — 675 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , 457 cm^{-1} (?); $n-C_3H_7OLi$ — 576 cm^{-1} , 527 cm^{-1} , 498 cm^{-1} ; $n-C_4H_9OLi$ 565 cm^{-1} , 483 cm^{-1} .

Таблица 2

| CH ₃ OLi кристаллич. | Отнесение основных частот | CH ₃ OLi кристаллич. | Отнесение основных частот |
|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 2923 (ср.) | } Вал. колеб. C—H | 1060 (о. с.) | } Вал. колеб. C—O |
| 2842 (с.) | | 862 (сл.) | |
| 2792 (с.) | | 760 (сл.) | |
| 2595 (сл.) | } 2-Вал. C—O | 670 (ср.) | } Колеб. ассоц. Li—O |
| 2080 (сл.) | | 585 (ср. плечо) | |
| 1570 (ср.) | | 537 (с.) | |
| 1435 (с.) | } Деформ. колеб. CH ₃ | 428 (с.) | } Деформ. колеб. CH ₃ |
| 1368 (с.) | | 410 (ср. плечо) | |
| 1160 (ср.) | | | |
| | — OCH ₃ | | по отн. к C—O |

C₂H₅OLi: 2957 (с.), 2917 (ср. плечо), 2848 (с.), 2808 (с.), 2713 (ср.), 2606 (ср.), 2123 (сл.), 1794 (сл.), ~1490 (ср. плечо), ~1455 (с., неразреш.), 1435 (с.), 1378 (о. с.), 1363 (ср. плечо), 1155 (с.), 1107 (о. с.), 1058 (о. с.), 970 (сл., плечо), 885 (с.) 720 (ср.), 675 (с.), 515 (с.), 457 (ср. плечо), 428 (ср.), 405 (ср.).

n-C₃H₇OLi: 2945 (с.), 2910 (ср.), 2860 (ср.), 2835 (ср.), 2790 (с.) 2700 (ср.) 2660 (сл.), 2600 (о. сл.), 2155 (сл.), ~1630 (ср. широкая), 1450 (ср.), 1380 (с.) 1297 (сл.), 1247 (сл.), 1153 (ср. плечо), 1110 (с.), 1078 (о. с.), 1015 (ср.), 976 (сл.), 882 (с.), 576 (с.), 527 (с.), 498 (ср.), 450 (ср.) ~395 (с.).

n-C₄H₉OLi: 2950 (о. с.) 2905 (о. с.), 2843 (с.), 2800 (с.), 2710 (ср.) 2595 (сл.), 1625 (ср.), ~1455 (с.), 1432 (с.), 1375 (с.), 1155 (ср.), 1120 (ср.), 1085 (о. с.) 1002 (сл.), 970 (сл.), 905 (сл.), 882 (сл.), 800 (сл.), 730 (ср.)? 672 (сл.), 565 (о. с.), 483 (с.) 435 (о. с.), ~400 (с.).

Однако более точное отнесение полос в спектрах и более определенные выводы в отношении алкоголятов лития с нормальным алифатическим радикалом станут возможными в результате использования данных изучения изотопических замещенных (D, Li⁶), рентгеноструктурного анализа соединений⁽²¹⁾, а также расчета колебаний простейших свободных и ассоциированных молекул R—O—Li.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
14 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

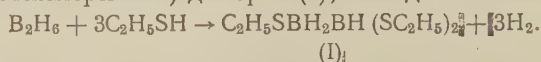
- ¹ А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, сер. физ., № 9, 1110 (1958); ДАН, 123, 113 (1958).
- ² F. Heip, H. Schramm, Zs. phys. Chem., 151, 234 (1930); К. Б. Пиотровский, М. П. Ронина, ДАН, 115, 737 (1957).
- ³ А. Н. Родионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, 125, 562 (1959).
- ⁴ D. N. Shigorin, Spectrochim. Acta, 14, 198 (1959).
- ⁵ Д. Н. Шигорин, А. Н. Родионов, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, 133, 178 (1960).
- ⁶ H. Zeiss, M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc., 75, 897 (1953).
- ⁷ J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., A 162, 419 (1937).
- ⁸ O. D. Shreve, M. R. Hoether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., 23, 282 (1950).
- ⁹ A. R. Philpotts, W. Thain, Anal. Chem., 24, 638 (1952).
- ¹⁰ E. Funk, Zs. phys. Chem., 23, H. 3/4, 297 (1960).
- ¹¹ D. N. Shigorin, Hydrogen Bonding, London 1957, p. 201.
- ¹² М. В. Волькенштейн, М. А. Ельшиевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, М.—Л., 1949.
- ¹³ W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske, Anal. Chem., 20, 1074 (1950).
- ¹⁴ F. F. Bentley, E. F. Wolfarth, N. E. Srp, W. R. Powell, Spectrochim. Acta, 13, 1 (1958).
- ¹⁵ A. V. Stuart, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., 24, 559 (1956).
- ¹⁶ O. H. Jonson, H. E. Fritz, J. Am. Chem. Soc., 75, 718 (1953).
- ¹⁷ J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, Anal. Chem., 25, 1720 (1953).
- ¹⁸ D. L. Gruetin, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, J. Goldenson, J. Phys. Chem., 60, 1018 (1956).
- ¹⁹ J. K. O'Loane, J. Chem. Phys., 21, 669 (1953).
- ²⁰ D. C. Bradley, Nature, 182, 1210 (1958).
- ²¹ P. J. Wheatley, Nature, 185, 681 (1960).

Т. А. ЩЕГОЛЕВА и Е. М. БЕЛЯВСКАЯ
БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

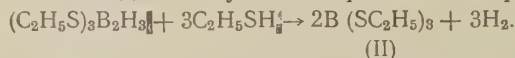
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТРИ-(ЭТИЛМЕРКАПТО)-ДИБОРАНА

(Представлено академиком Б. А. Қазанским 7 VII 1960)

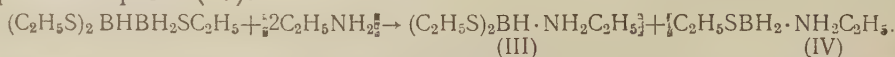
При взаимодействии диборана и *n*-пропилмеркаптана или *n*-бутилмеркаптана, взятых в избытке, 4 атома водорода замещаются на алкилмеркаптогруппы и получается тетра-(алкилмеркапто)-диборан (I). Оказалось, что этилмеркаптан по отношению к диборану ведет себя иначе. В результате реакции между дибораном и этилмеркаптаном, проводимой в эфирном растворе при комнатной температуре, независимо от соотношения реагентов образуется три-(этилмеркапто)-диборан (I), выход 60—70%.



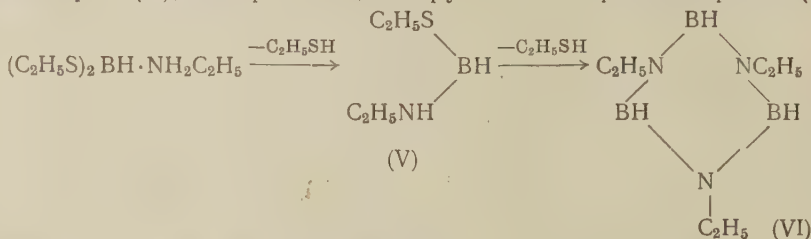
Три-(этилмеркапто)-диборан представляет собой жидкость, которая перегоняется в вакууме без разложения и, в отличие от тетра-(алкилмеркапто)-диборанов, не диссоциирует в растворе. Заместить оставшиеся 3 атома водорода на этилмеркаптогруппы удается лишь при 110—150°. При этом с хорошим выходом получается триэтилтиоборат (II).



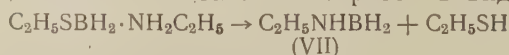
При действии этиламина на три-(этилмеркапто)-диборан образуется *N*-триэтил-боразол (VI) и этиламино-боран (VII). На первой стадии реакции возникают этиламинные комплексы ди-(этилмеркапто)-борана (III) и этилмеркапто-борана (IV).



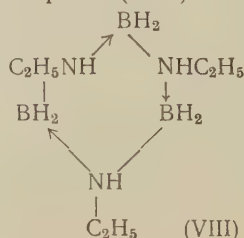
Далее III с отщеплением меркаптана превращается в этиламино-этилмеркапто-боран (V), который конденсируется в *N*-триэтилборазол (VI).



Этиламинный комплекс этилмеркапто-борана (IV) тоже отщепляет этилмеркаптан и превращается в этиламино-боран (VII). Последний выделяется из реакционной смеси главным образом в виде

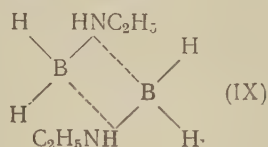


тримера. Тример этиламино-борана (VIII)



представляет собой твердое вещество, вполне устойчивое на воздухе, которое при комнатной температуре не реагирует с водой и спиртами. Гидролиз тримера удается осуществить лишь при кипячении с 20% соляной кислотой. По своим химическим свойствам полученное нами соединение аналогично тримеру метиламино-борана (2).

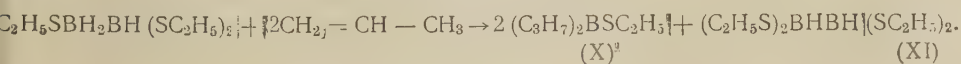
Этиламино-боран существует не только в виде тримерной, но и в димерной форме. При перегонке продуктов реакции получается, наряду с N-триэтил-боразолом, жидкость с т. кип. 85—90° при 2 мм, анализ которой отвечает этиламино-борану, а определение молекулярного веса дает значения, промежуточные между молекулярным весом димера и тримера. При стоянии из этой фракции выделяется кристаллический тример (VIII). По-видимому, указанная фракция представляет смесь димера (IX) и тримера (VIII) этиламино-борана. Димер при стоянии переходит в тример



По своим химическим свойствам димер (IX) отличается от тримера (VIII). Он значительно менее устойчив к кислороду и влаге воздуха. Обе формы при нагревании превращаются в N-триэтил-боразол, но с различной скоростью. Если тример начинает выделять водород лишь при 140—150° и для его полного превращения необходимо нагревание до 180°, то димер же при перегонке в вакууме частично превращается в N-триэтил-боразол. При нагревании смеси, состоящей приблизительно из 35% димера и 65% тримера, выделение водорода начинается при 100°. В интервале от 100° до 120°, после того, как выделится около трети теоретического количества водорода, дальнейшее выделение газа прекращается и начинается снова лишь при повышении температуры до 150°.

Далее мы исследовали поведение три-этилмеркапто-диборана по отношению к непредельным соединениям. Как было показано ранее (1), ди-(*n*-бутилмеркапто)-диборан в эфирном растворе реагирует с олефиновыми углеводородами при комнатной температуре с образованием *n*-бутиловых эфиров диалкилтиоборных кислот, тогда как тетра-(*n*-бутилмеркапто)-диборан присоединяется по двойной связи в более жестких условиях.

Аналогично ведет себя по отношению к пропилену три-(этилмеркапто)-диборан, вступающий в реакцию присоединения при комнатной температуре только более гидрогенизированной своей половиной молекулы с образованием этилового эфира ди-*n*-пропилтиоборной кислоты (X). Не введшая в реакцию вторая половина молекулы три-(этилмеркапто)-диборана полимеризуется в тетра-(этилмеркапто)-диборан (XI).



С этиленом или октеном при комнатной температуре три-(этилмеркапто)-диборан не реагирует. При кипячении эфирного раствора три-(этилмеркапто)-диборана и октена образуется смесь эфиров ди-*n*-октилтиоборной (XII) и *n*-октилтиоборной (XIII) кислот. Кроме того, в этом случае реакция присоединения сопровождается симметризацией, что приводит к образованию, помимо указанных эфиров, триэтил-тиобората и три-*n*-октилбора.



Экспериментальная часть

Три-(этилмеркапто)-диборан. 0,16 моля диборана пропускали в течение 5 час. при комнатной температуре в раствор 37,2 г (0,6 моля) этилмеркаптана в 100 мл абс. эфира, помещенный в трехгорлую

колбу с мешалкой, вводом для газа и обратным холодильником. При этом выделялся водород, смесь становилась вязкой.

На следующий день в вакууме удаляли эфир и избыток этилмеркаптана, а остаток (33,0 г) перегоняли. Получено 21,0 г три-(этилмеркапто)-диборана (63,5%) с т. кип. 105—110° при 2 мм; d_4^{20} 0,9887; n_D^{20} 1,5360.

Найдено %: С 33,57; 33,60; Н 9,25; 9,23; В 10,4; 10,8
C₆H₁₄B₂S₃. Вычислено %: С 34,63; Н 8,72; В 10,44;

Мол. вес* найдено 202,0, вычислен 208,06.

Кроме того, при перегонке в охлажденной до —70° ловушке сконденсировалось 4,3 г жидкости, представляющей собой, вероятно, недостаточно чистый ди-(этилмеркапто)-диборан.

Триэтилтиоборат. К нагретому до 140° три-(этилмеркапто)-диборану (19,0 г; 0,09 моля) прибавляли в течение 3,5 часа 27,0 г (0,43 моля) этилмеркаптана. Выделилось 6850 мл водорода. При последующей перегонке продуктов реакции получено 24,1 г триэтилтиобората, т. кип. 93—96° при 2 мм; d_4^{20} 1,0191; n_D^{20} 1,5465; MR_D^{**} найдено 60,39, вычислено 59,97

Найдено %: С 37,59; 37,37; Н 7,61; 7,79; В 5,88; 5,85
C₆H₁₅BS₃. Вычислено %: С 37,11; Н 7,79; В 5,57;

Выход триэтилтиобората составляет 69% теоретического.

Действие этиламина на три-(этилмеркапто)-диборан. К 39,0 г (0,188 моля) три-(этилмеркапто)-диборана, помещенным в двухгорлую колбу с капельной воронкой и обратным холодильником, конец которого соединен с газовой пипеткой, прибавляли при комнатной температуре 17,0 г (0,38 моля) этиламина. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси, выделение водорода не происходит. В вакууме водоструйного насоса отогнали этилмеркаптан (26,4 г; 75%) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании реакционной массы на водяной бане (температура бани 30—40°).

Из остатка в результате фракционированной перегонки выделено 10,1 г N-триэтил-боразола (выход 50% теоретического), т. кип. 68—70° при 23 мм; n_D^{20} 1,4380 (лит. т. кип. 66—68° при 20 мм, n_D^{20} 1,4370) (1); 4,6 г тримерного этиламино-борана (выход 21% теоретического), т. пл. 171—173° (перекристал. из бензола).

Найдено %: С 42,18; 42,38; Н 13,95; 13,89; В 19,29; 19,31;
(C₂H₇NB)₃. Вычислено %: С 42,21; Н 14,16; В 19,01; Н_{акт} 3,55

Мол. вес найден 181,4, вычислен 170, 73.

Выделено также 3,3 г жидкости с т. кип. 85—90° при 2 мм; n_D^{20} 1,4593, представляющей собой смесь димера и тримера этиламино-борана.

Найдено %: В 17,59; 17,94; Н_{акт} 3,39; 3,82
C₂H₇BN. Вычислено %: В 19,01; Н_{акт} 3,55;

Определение молекулярного веса дает значения 153,3, 147,6, что соответствует содержанию в смеси 35% димера и 65% тримера. 3,2 г смеси нагревали с обратным холодильником. Выделение газа начинается при 100°, в интервале 100—120° выделилось 450 мл водорода

* Молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле.

** Молекулярная рефракция вычислялась как сумма рефракций связей. Значения рефракции связей С—С, С—Н, С—S, С—N, N—Н см. (3), связи В—С (4). Рефракция связи В—S из сопоставления молекулярных рефракций различных борсерусодержащих соединений принята равной 5,70, аналогично вычислена рефракция связи В—Н 1,57.

теоретического), а затем выделение газа прекратилось; лишь при понижении температуры до 150° вновь начал выделяться водород. Для завершения реакции смесь нагревали до 180—200°. Всего выделилось 1100 мл (87% теоретического). Оставшуюся жидкость перегнали. Получено 19,4 г N-триэтил-боразола, т. кип. 68—70° при 23 мм, n_D^{20} 1,4365. Выход 53%. Действие пропилен на три-(этилмеркапто)-диборан. В раствор 44,7 г (0,22 моля) три-(этилмеркапто)-диборана 10 мл абс. эфира пропускali пропилен до прекращения саморазогревания ксионированной перегонке в вакууме. Получено 17,4 г (25% теоретического) этилового эфира ди-*n*-пропилтиоборной кислоты с т. кип. 50—55° при 1 мм, при повторной перегонке эфир имеет т. кип. 61—65° при 0,8 мм; d_4^{20} 0,8214; n_D^{20} 1,4576; MR_D найдено 52,49, вычислено 52,13.

Найдено %: С 62,03; 61,96; Н 12,41; 12,35
 $C_8H_{15}BS$. Вычислено %: С 60,76; Н 12,11

19,4 г (33% теоретического) тетра-(этилмеркапто)-диборана, т. кип. 85° при 1 мм; d_4^{20} 0,9755; n_D^{20} 1,5206; MR найдено 83,66, вычислено 83,14.

Найдено %: В 7,84; 7,50
 $C_8H_{22}B_2S_4$. Вычислено %: В 8,07

4,1 г (10% от взятого в реакцию) исходного три-(этилмеркапто)-диборана, т. кип. 102—110° при 1 мм.

Действие октена на три-(этилмеркапто)-диборан. Смесь 17,4 г (0,08 моля) три-(этилмеркапто)-диборана, 33,6 г (0,08 моля) октена и 25 мл абс. эфира кипятили в течение 50 час. (температура ксионной смеси 55—60°). После удаления эфира и избытка октена остаток подвергался фракционированной перегонке в вакууме. Получено: 1) 0,2 г (10% теоретического) триэтилтиобората, т. кип. 51—58° при 0,1 мм, d_4^{20} 0,8214; 2) 1,8 г (10% от взятого в реакцию) исходного три-(этилмеркапто)-диборана, т. кип. 68—75° при 0,07 мм, n_D^{20} 1,5322; 3) 7,8 г (20% теоретического) этилового эфира *n*-октилтиоборной кислоты, т. кип. 85—95° при 0,05 мм; d_4^{20} 0,8888; n_D^{20} 1,4804; MR_D найдено 78,78, вычислено 79,29.

Найдено %: В 4,03; 4,05
 $C_{12}H_{27}BS_2$. Вычислено %: В 4,39

7,2 г (15% теоретического) этилового эфира ди-*n*-октилтиоборной кислоты, т. кип. 116—125° при 0,08 мм; d_4^{20} 0,8435; n_D^{20} 1,4663; MR_D найдено 90,00, вычислено 98,66.

Найдено %: В 3,27; 3,26
 $C_{18}H_{38}BS$. Вычислено %: В 3,63

13,9 г (25% теоретического) три-*n*-октилбора, т. кип. 140—150° при 0,5 мм; n_D^{20} 1,4459.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
 Академии наук СССР

Поступило
 4 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, ДАН, **131**, 843 (1960). ² Т. В. Бис-
 , Р. Раггу, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3481 (1955). ³ Б. М. Михайлов, Т. А.
 , Щеголева, А. Н. Блохина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 7, 1307. ⁴ С. С.
 , Иванов, Усп. хим., **24**, 688 (1955). ⁵ P. Christopher, T. Tully, J. Am.
 . Soc., **80**, 6516 (1958).

Г. Т. АФАНАСЬЕВ, В. К. БОБОЛЕВ и Л. Г. БОЛХОВИТИНОВ

К ТЕОРИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА УДАРОМ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 VII 1960)

Согласно современным представлениям возбуждение взрывчатого процесса имеет исключительно тепловую природу. Из теории теплового взрыва следует, что если температуру определенного объема в. в. поднять до некоторого критического уровня, когда тепло, выделяющееся за счет химической реакции, не может уже полностью отводиться, то в этом объеме произойдет тепловое самовоспламенение. При испытании твердых в. в. их чувствительность к удару подъем температуры в веществе происходит вследствие адиабатического сжатия и тепловыделения за счет пластической деформации и химической реакции. Учитывая малую длительность процесса удара и сильную зависимость скорости реакции от температуры, можно пренебречь тепловым эффектом реакции для докритических температур, т. е. не превышающих температуры, вычисленные Риделем и Робертсоном (1) и подтвержденные экспериментально (2). Оценка величины разогрева в. в. за счет адиабатического сжатия показывает, что разогревы в этом случае малы по сравнению с критическими температурами (3).

Таким образом, главную роль для создания высокотемпературных очагов имеет пластическая деформация вещества. Интенсивность тепловыделения при этом зависит от пластических свойств вещества и от условий нагружения. Нагрузка, при которой образец переходит к режиму пластической деформации, подчиняется действию масштабного фактора. В. Р. Редгел и Г. В. Бережкова, исследовавшие зависимость таковой нагрузки от размеров образца для некоторых видов пластмасс, показали, что она возрастает с уменьшением α , начиная с $\alpha \approx 1,5$ (α — отношение высоты образца к его диаметру) (4). При испытании в. в. на копре обычно используются навески толщиной менее 1 мм при диаметре 10 мм. В процессе деформации величина слоя, сжатого между соударяющимися поверхностями, становится, как правило, менее 0,1 мм, т. е. доходит до $\alpha = 0,01$. Очевидно, что масштабный эффект должен при ударе на копре играть существенную роль. Л. М. Качановым (5) рассматривалась задача о сжатии тонкого однородного диска ($\alpha \ll 1$) между шероховатыми торцами абсолютно жестких цилиндров. Из решения, которое основывается на теории упруго-пластических деформаций, могут быть найдены те значения нагрузки, при которых образец переходит в пластическое состояние. Эти значения следующим образом связаны с α :

$$P = \frac{\sigma_s}{3\sqrt{3}\alpha}, \quad (1)$$

где σ_s — предел текучести.

Итак, чем тоньше образец, тем большее влияние имеют жесткие грани течения и тем труднее вынуждается образец к пластической деформации. Если давление в процессе удара остается меньше, чем даваемое (1), то тепловыделения не происходит; значит, для каждой энергии удара существует такая критическая величина α , ниже которой невозможно получить взрывчатое разложение.

С другой стороны, возбуждение самоускоряющейся химической реакции обусловлено выполнением критерия Франк-Каменецкого (6):

$$\frac{d^2 Q E z e^{-E/RT}}{4\pi R T^2} = \delta,$$

где Q — тепловой эффект реакции на единицу объема, E — энергия активации, z — предэкспоненциальный множитель, κ — коэффициент теплопроводности и $\delta = 3,32$ для сферического очага. Зная значения этих величин, можно для любого заданного размера d вычислить соответствующую ему критическую температуру T . Если вычисленное значение T окажется больше температуры плавления вещества $T_{\text{пл}}$, то, как указывалось одним из авторов (⁷), для создания очага с температурой T необходимо, чтобы нагрев сопровождался всесторонним сжатием, величина которого должна быть равна $P = (T - T_{\text{пл}})/\chi$, где χ — повышение точки плавления на атмосферу (для большинства вторичных в. в. можно принять $\chi = 0,02$ град/атм). Полагая размер горячего очага равным высоте сжимаемого образца, имеем:

$$\frac{(\alpha D)^2 Q E z e^{-E/R(T_{\text{пл}} + \chi P)}}{4\kappa R (T_{\text{пл}} + \chi P)^2} = \delta, \quad (2)$$

где D — диаметр образца. Для локальных перегревов, размер которых меньше принятого нами, величина требуемого давления будет больше, чем найденная из (2).

Таким образом, получены необходимые условия образования эффективного горячего очага при пластической деформации. Условие (1) является условием текучести образца ($\alpha \ll 1$). Для тех α , где не сказывается влияние масштаба, это условие заключается в требовании $P = \sigma_s$. Соотношение (2) дает условие критических напряжений в зависимости от размеров испытуемого образца. Возбуждение взрыва оказывается невозможным, если давление, развиваемое в процессе удара, остается меньше хотя бы одного из значений, вычисленных по двум условиям.

В связи с условиями (1) и (2) интересно рассмотреть два резко различающихся случая, а именно: $T_{\text{всп}} < T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{всп}} > T_{\text{пл}}$. У ряда инициирующих в. в. вспышка наступает до появления жидкой фазы. Для них отпадает условие (2), и необходимым условием взрыва является условие текучести. Для большинства вторичных в. в. $T_{\text{всп}} > T_{\text{пл}}$ и предел текучести невелик. Поэтому для них главным условием, выполняющимся при взрыве, будет, как следует ожидать, условие критических напряжений.

Для каждого отдельного опыта величина давления, необходимого для образования очага, определяется совокупностью величин, входящих в условия (1) и (2). Так как α в процессе деформации при ударе изменяется, то роль того или другого условия может оказаться переменной. Для иллюстрации рассмотрим случай, представленный на рис. 1, где кривая I дает необходимое давление по условию (1), а II — по условию (2). Ограничимся при этом моделью идеально-пластического тела. Тогда изменение давления при деформации происходит по кривой I и условие (2) выполняется только для $\alpha \leq \alpha_1$ и $\alpha \geq \alpha_2$, где, следовательно, только и возможно возникновение эффективного горячего центра.

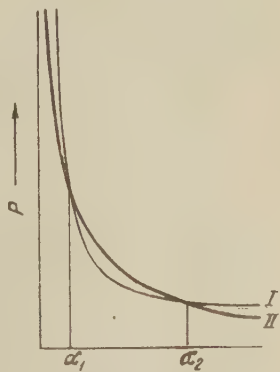


Рис. 1

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. К. Rideal, J. B. Robertson, Proc. Roy. Soc., A **195**, 135 (1949).
Ф. П. Боуден, А. Д. Иоффе, Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах, ИЛ, 1955. ³ Ю. Б. Харитон, Собрн. по теории ВВ, М., 1940.
В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Собрн. Некоторые проблемы прочности твердого тела, М.—Л., 1959. ⁵ Л. М. Качанов, ДАН, **96**, № 2 (1954). ⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947. ⁷ Л. Г. Болховитинов, ДАН, **125**, № 3 (1959).

А. И. МАНАКОВ, О. А. ЕСИН и Б. М. ЛЕПИНСКИХ
К СТРОЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ
НИОБАТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 VII 1960)

В исследованиях А. Н. Фрумкина и сотр. ^(1,2), в также в работах других авторов ⁽³⁾ было установлено, что капиллярно-активные вещества образуют на границе воздух — вода двойной электрический слой. Расположение зарядов в нем определяется ориентацией полярных молекул и преимущественной адсорбцией ионов какого-либо знака.

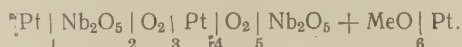
Есть основания полагать, что на поверхности твердых ⁽⁴⁾ и жидких ⁽⁵⁾ окислов, так же как и в водных растворах ^(6,7), энергетически выгоднее находиться анионам кислорода. Однако не исключена возможность, что большие однозарядные катионы щелочных металлов могут частично вытеснять ионы кислорода с поверхности расплава ⁽⁸⁾ и изменять на обратное расположение зарядов двойного слоя.

Для экспериментальной проверки этого мы изучали изменение с составом поверхностного натяжения (σ) и потенциала (ϵ_s) на границе с воздухом в системах $\text{Cs}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ при 1500°C.

Опыты проводились в печи угольного сопротивления, в которую вставлялась кварцевая трубка для изоляции ячейки от восстановительной атмосферы. Исходными реагентами служили чистые карбонаты цезия и калия, окись кальция и пятиокись ниобия, содержавшая 1,5% (TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 и Ta_2O_5) и 0,55% К и Na.

Поверхностное натяжение определялось методом максимального давления в пузырьке ⁽⁹⁾, причем рабочим газом служил кислород. Корундизованная трубка с внутренним диаметром 4 мм поднималась вместе со смачивающим ее расплавом на 1,5 мм над его поверхностью и в этом положении измерялось давление. Выбранная методика была проверена на воде и на расплавленных хлоридах, PbCl_2 и KCl .

При исследовании потенциала поверхности (ϵ_s) использовался метод Гюйо — Фрумкина ⁽¹⁰⁾, для чего составлялась следующая цепь:



В ней крайние платиновые электроды контактировали с расплавами Nb_2O_5 и $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MeO}$, находящимися в отдельных тиглях из ZrO_2 . Средний электрод, одетый, как и остальные, в алундовую трубку, непрерывно омывался кислородом.

Суммарный потенциал на границах 6 (ϵ) и 5 (ϵ_s) измерялся с помощью потенциометра ППТВ-1 относительно газового электрода (ϵ_r) и был всегда положительным, т. е.

$$\Delta\epsilon = \epsilon + \epsilon_s - \epsilon_r > 0.$$

Поскольку при 1500° атмосфера в печи достаточно ионизирована, радиоактивное вещество не применялось ⁽¹⁰⁾. Постоянство потенциала проверялось по отношению к стандартному электроду, погруженному в Nb_2O_5 . В боль-

в большинстве случаев величина (границы 1, 2, 3)

$$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0 + \varepsilon_s^0 - \varepsilon_r$$

оставалась практически неизменной. Время достижения устойчивых значений составляло нередко около 40 мин.

Для оценки разности электрохимических потенциалов на границах 1 и 6: $\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon$ тигли сближались и с помощью тонкого слоя Nb_2O_5 между ними создавался жидкостной мостик. Пренебрегая диффузионным потенциалом ⁽¹¹⁾, допускали, что электродвижущая сила такой ячейки равна $\Delta \varepsilon_1$.

С помощью величин $\Delta \varepsilon^0$, $\Delta \varepsilon$ и $\Delta \varepsilon_1$ рассчитывалась разность поверхностных потенциалов:

$$\Delta \varepsilon_s = \varepsilon_s^0 - \varepsilon_s = \Delta \varepsilon_0 - \Delta \varepsilon - \Delta \varepsilon_1.$$

Как видно из рис. 1, при добавлении K_2O и Cs_2O до 10 мол. % величины ε и $\Delta \varepsilon$ резко снижаются, а затем медленно убывают с ростом концентрации Me_2O *. Напротив, при введении в расплав CaO поверхностное натяжение повышается, а величина $\Delta \varepsilon$ почти не меняется. Такой ход кривых свидетельствует о капиллярной активности катионов Cs^+ и K^+ , в отличие от иона Ca^{2+} .

Рост значений $\Delta \varepsilon_s$ указывает, что потенциал на поверхности расплава (ε_s) ста-

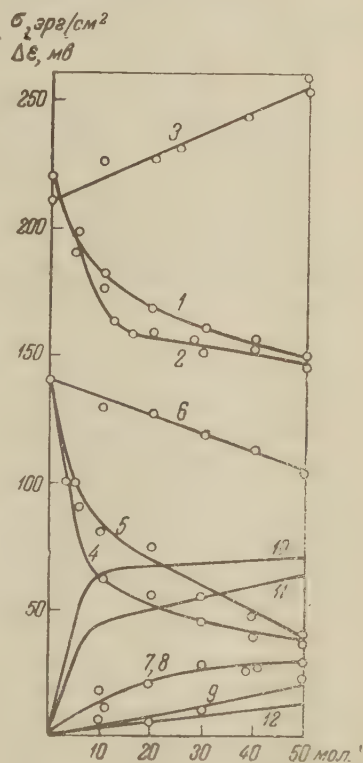


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения и изменения поверхностного потенциала. 1, 2, 3 — $\sigma_s = f(N)$ для систем Nb_2O_5 с Cs_2O , K_2O и CaO соответственно; 4, 5, 6 — $\Delta \varepsilon = f(N)$; 7, 8, 9 — $\Delta \varepsilon_1 = f(N)$ и 10, 11, 12 — $\Delta \varepsilon_s = f(N)$ для тех же систем

новится менее положительным с увеличением концентрации Me_2O . При 10 мол. % это уменьшение составляет для Cs_2O около 65, для K_2O 45 мв, а для CaO только 2 мв.

Известно ⁽¹²⁾, что платина в атмосфере кислорода покрывается его ионами, а сама заряжается положительно, т. е. $\varepsilon_r > 0$. Поскольку в нашем случае $\Delta \varepsilon_1$ и $\Delta \varepsilon_s$ положительны, можно принять, что внешняя обкладка поверхностного слоя расплава также образована главным образом анионами кислорода. Так как ее заряд уменьшается с падением ε_s , то адсорбированные катионы Cs^+ и K^+ должны замещать в двойном слое анионы кислорода, а не ионы ниобия. Иначе говоря, катионы Cs^+ и K^+ располагаются во внешней обкладке, т. е. на границе расплава с газом. Чтобы оценить, какая часть адсорбированных катионов находится на этой границе, их поверхностные концентрации (N_s) были рассчитаны двумя способами. В одном из них использовалось уравнение Гиббса для идеальных растворов:

$$\Gamma = - \frac{N(1-N)}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial N}.$$

* Поскольку исходная пятиокись ниобия содержала 2,3 мол. % ($\text{K}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}$), фактические концентрации Me_2O были больше.

Полученные при этом значения адсорбции Γ при 10 мол. % добавляемых окислов приведены в табл. 1. Там же даны поверхностные концентрации (N_s) окислов, вычисленные по величинам Γ и геометрически возможным числам молей (n) на 1 см²: $\Gamma = n(N_s - N)$. Во втором случае значения

Таблица 1

Сопоставление величин N_s , вычисленных по $\Delta\phi$ и $\Delta\epsilon_s$

| Окисел | N | $\Gamma \cdot 10^{16}$ моль/см ² (по σ) | N_s (по σ) | N'_s (по ϵ_s) | N'_s/N_s |
|-------------------|-----|---|-------------------------|------------------------------|------------|
| Cs ₂ O | 0,1 | 2,45 | 0,436 | 0,0228 | 0,052 |
| K ₂ O | 0,1 | 3,18 | 0,415 | 0,0112 | 0,027 |
| CaO | 0,1 | -0,52 | 0,072 | 0,0003 | 0,004 |

N'_s определялись по изменению заряда (Δq) поверхности в предположении, что двойной слой на поверхности близок к плоскому конденсатору. Зная величину $\Delta\epsilon_s$ и принимая $C = 15$ мф/см² (13), получим:

$$\Delta q = \Delta\epsilon_s C,$$

откуда

$$N'_s = \frac{\Delta q}{2nN_0e}.$$

Здесь N_0 — число Авогадро, e — заряд электрона, а двойка учитывает число ионов в молекуле Me₂O.

Как видно из данных табл. 1, значения N'_s во много раз меньше, чем N_s , что вряд ли можно отнести за счет ошибок измерений или приближенности расчетов. Отмеченное расхождение величин N'_s и N_s свидетельствует, что ионы Me⁺, попадающие в двойной слой, замещают главным образом катионы ниобия, расположенные глубже от поверхности, чем анионы кислорода. Лишь небольшая часть ионов Me⁺ вытесняет анионы O²⁻ с поверхности. Другими словами, адсорбированные окислы Me₂O ориентированы к поверхности в основном анионами кислорода и только в незначительной степени катионами Me⁺. Аналогичная картина наблюдалась (2) и в водных растворах, где фактический потенциал ϵ_s был также меньше вычисленного для полной ориентации диполей.

Интересно отметить, что способность к замещению анионов O²⁻ падает от Cs⁺ к K⁺ и практически исчезает у Ca²⁺ (см. табл. 1). Иначе говоря, она уменьшается с увеличением их электростатического потенциала.

Трудность вытеснения ионов кислорода с поверхности расплава обусловлена их легкой поляризуемостью (5). Односторонняя деформация электронного облака анионов O²⁻ катионами ниобия, расположенными несколько дальше от поверхности, приводит к значительному снижению эффективного заряда ионов кислорода (например, с 2e до 1e). При этом энергия связи их с поверхностью оказывается сравнимой и даже несколько меньшей, чем у больших однозарядных катионов цезия и калия.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Frumkin, Zs. phys. Chem., **109**, 34 (1924); **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925); **123**, 321 (1926). ² S. Iofa, A. Frumkin, P. Tschugunoff, Acta Physicochim. URSS, **1**, № 6, 883 (1935). ³ Р. Парсонс, Некоторые проблемы современной электрохимии, ИЛ, 1958, стр. 147. ⁴ D. T. Livey, P. Murgau, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 363 (1956). ⁵ О. А. Есин, Усп. хим., **26**, 1374 (1957). ⁶ A. N. Frumkin, Ergebnisse exakt. Naturwissensch., **7**, 258 (1928). ⁷ W. Weyl, J. Coll. Sci., **6**, 389 (1951). ⁸ С. И. Попель, Изв. высш. уч. зав., черн. металлургия, № 4, 61 (1958). ⁹ С. И. Попель, О. А. Есин, ЖФХ, **30**, 1193 (1956); ЖНХ, **2**, 532 (1957). ¹⁰ Guyot, Ann. Phys., Paris, **10**, 508 (1924). ¹¹ I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan, Rev. Chim. (Român), **3**, № 1, 69 (1958). ¹² Ж. Г. Де-Бур, Электронная эмиссия и явления адсорбции, М. — Л., 1936. ¹³ Ю. П. Никитин, О. А. Есин, ДАН, **111**, 133 (1956).

М. Б. НЕЙМАН, В. Б. МИЛЛЕР, Ю. А. ШЛЯПНИКОВ и Е. С. ТОРСУЕВА

ЗАВИСИМОСТЬ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АНТИОКСИДАНТА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 VII 1960)

За 45 лет, прошедших со времени открытия антиоксидантов Муро и Дю-рессом, появились многочисленные работы, посвященные исследованию механизма их действия (основные работы по ингибиторам окисления систематизированы и обобщены в обзоре ⁽¹⁾).

Однако вопрос о зависимости периода индукции окисления от концентрации антиоксиданта исследован недостаточно. В работах по полимеризации ⁽²⁾ предполагалось, что между скоростью инициирования w_i , периодом индукции и концентрацией ингибитора x существует зависимость

$$\tau = x/w_i. \quad (1)$$

Формула (1) предполагает линейное возрастание периода индукции с концентрацией ингибитора. Приведенная формула часто применяется также для определения

скорости инициирования при окислении углеводородов в жидкой фазе.

Лишь недавно появилась работа ⁽³⁾, в которой было показано, что при окислении каучука период индукции растет линейно в зависимости от концентрации антиоксиданта лишь до некоторых, не очень высоких концентраций последнего. При дальнейшем увеличении концентрации ингибитора линейная зависимость перестает соблюдаться, так как сам ингибитор затемно окисляется и начинает играть роль инициатора.

Вопрос о влиянии на период индукции окисления очень малых концентраций антиоксиданта до сих пор не исследовался.

Как известно, реакции окисления в газовой, жидкой и твердой фазах идут в согласии с цепной теорией вырожденного взрыва, развитой Н. Н. Семеновым ⁽⁴⁾. Концентрация активных центров n возрастает со временем по закону

$$\frac{dn}{dt} = w_i + \phi n, \quad (2)$$

где ϕ — фактор автоускорения.

Если к окисляющемуся веществу добавлен в концентрации x антиоксидант, который обрывает цепи, то реакция будет описываться системой уравнений

$$\frac{dn}{dt} = w_i + \phi n - kxn, \quad (3)$$

$$-\frac{dx}{dt} = kxn. \quad (4)$$

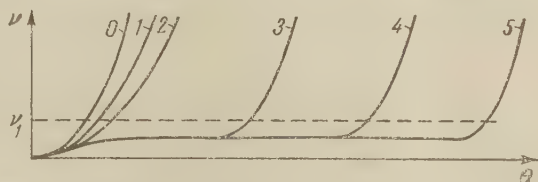


Рис. 1. Возрастание концентрации активных центров со временем при реакции окисления в присутствии различных добавок антиоксиданта. 0 — без добавки; 1 — добавка x_0 ; 2 — $2x_0$; 3 — $3x_0$; 4 — $4x_0$; 5 — $5x_0$.

Здесь k — константа скорости реакции ингибитора с активными центрами. При этом предполагается, что в результате обрыва цепи получается стабильный радикал, практически не оказывающий влияния на протекание реакции окисления.

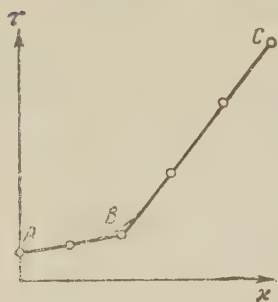


Рис. 2. Возрастание периода индукции в зависимости от начальной концентрации антиоксиданта

Введем безразмерные переменные: концентрацию активных центров $v = n/\omega_i\tau_0$, концентрацию антиоксиданта $\kappa = x/\omega_i\tau_0$ и время $\theta = t/\tau_0$. Тогда уравнения (3), (4) приведутся к виду

$$\frac{dv}{d\theta} = 1 + av - b\kappa v, \quad (5)$$

$$-\frac{d\kappa}{d\theta} = b\kappa v. \quad (6)$$

Здесь $a = \phi\tau_0$, $b = k\omega_i\tau_0^2$.

При значениях $\kappa_0 < a/b$ безразмерная концентрация активных центров (и скорость окисления) возрастают экспоненциально со временем, как показывают кривые 0 — 2 на рис. 1.

Если $\kappa_0 > a/b$, то вскоре устанавливается небольшая, приблизительно стационарная скорость реакции, причем концентрация активных центров

$$v \cong 1/(b\kappa_0 - a). \quad (7)$$

Лишь тогда в результате расходования антиоксиданта значение $b\kappa_0$ приблизится к значению a , период индукции закончится, и скорость реакции начнет возрастать, как показывают кривые 3 — 5 на рис. 1.

Обычно концом периода индукции считают время, когда в системе накапливается заметное количество продуктов реакции, что отвечает некоторому значению $v = v_1$. Это значение v_1 на рис. 1 показано пунктирной линией, абсциссы точек пересечения которой с кривыми $v = f(\theta)$ определяют величины периодов индукции при различных добавках κ_0 антиоксиданта.

Понятно, что при малых значениях κ_0 период индукции изменяется сравнительно медленно, а при больших — гораздо быстрее, как показано на рис. 2. Здесь участок АВ отвечает значениям $\kappa_0 < a/b$, а участок ВС — значениям $\kappa_0 > a/b$. В действительности имеет место плавный переход прямой АВ в прямую ВС, как показано на рисунке пунктиром.

Для проверки приведенных выводов мы проделали ряд серий опытов по определению периодов индукции при термooksислительной деструкции полипропилена в присутствии различных концентраций ряда антиоксидантов — производных фенола и ароматических аминов.

Во всех исследованных случаях, в согласии с приведенными выше соображениями, при очень малых концентрациях x производная $d\tau/dx$ имела малое значение, резко возрастаая при более высоких концентрациях x .

Для примера на рис. 3 приведены результаты наших опытов по опреде-

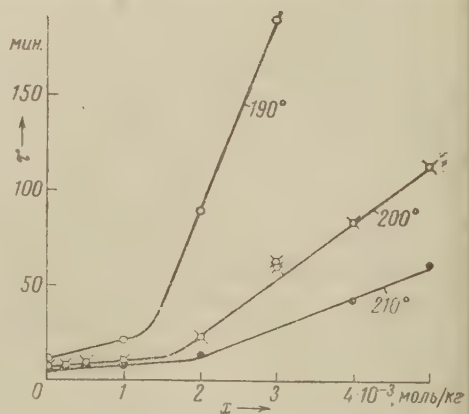
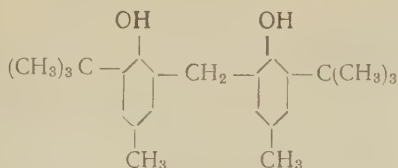


Рис. 3. Зависимость периода индукции при термоокислительной деструкции полипропилена в зависимости от добавки антиоксиданта. Во всех опытах $\tau_{O_2} = 300$ мм

лению периодов индукции окисления расплавленного полипропилена в присутствии различных добавок антиоксиданта А:



Опыты производились на статической установке при давлении кислорода $p = 300$ мм. Методика опытов описана в работе (5). При изменении концентрации антиоксиданта от нуля до 10^{-3} моль/кг период индукции τ возрастал очень медленно. При дальнейшем повышении концентрации ингибитора наклон кривой $\tau = f(x)$ резко возрастает, причем при повышении температуры точка перегиба сдвигается в область более высоких концентраций антиоксиданта.

Наклоны $d\tau/dx$ в области малых концентраций антиоксиданта при 190; 200 и 210° были равны соответственно 10^4 , $3 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$ сек·кг/моль. Предельные значения этих наклонов можно вывести элементарным путем из уравнения (3). Когда x_0 мало, положив $x_0 = \text{const}$ и проинтегрировав это уравнение, мы получим

$$n \cong \frac{w_i}{\varphi - kx_0} e^{(\varphi - kx_0)t}. \quad (8)$$

Как это было сделано одним из нас в работе (6), можно положить, что в конце периода индукции τ $n = \text{const}$, что приводит к приближенному условию

$$(\varphi - kx_0)\tau = \text{const}. \quad (9)$$

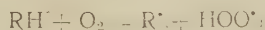
Когда $x_0 = 0$, $\tau = \tau_0$, и мы получаем:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - \frac{k}{\varphi} x_0} \cong \tau_0 \left(1 + \frac{k}{\varphi} x_0 \right) = \tau_0 + \frac{k\tau_0}{\varphi} x_0. \quad (10)$$

Таким образом, предельные наклоны кривых на рис. 3 при малых значениях x_0 имеют значение $k\tau_0/\varphi$. При температурах наших опытов 190; 200 и 210° τ_0 имеет значения 720; 600 и 480 сек., а φ 0,015; 0,027 и 0,037 сек $^{-1}$. Используя приведенные выше предельные значения наклонов, мы найдем, что значения k при указанных температурах равны соответственно 21; 14 и 15 кг/моль·сек. Это значит, что энергия активации и стерический фактор реакции антиоксиданта с активным центром весьма малы.

Рассмотрим еще наклоны кривых $\tau = f(x)$ на рис. 3 при больших значениях x . Эти наклоны при 190; 200 и 210° равны соответственно $6 \cdot 10^4$; $2 \cdot 10^6$ и 10^6 сек·кг/моль. Предельное значение наклона при этих условиях, как следует из формулы (1), равно $1/w_i$. Отсюда видно, что при исследованных нами температурах w_i изменяется от $1,6 \cdot 10^{-7}$ до $10 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек. Это отвечает значению энергии активации около 40 000 ккал/моль.

Обычно принимаемая реакция инициирования при окислении углеводов



характеризуется как раз энергией активации 40 000—50 000 кал/моль (7).

При исследовании различных ингибиторов их эффективность можно сравнивать по величинам констант скорости k , определенных как было указано выше. Таким методом мы показали, что при малых концентрациях

N,N'-фенилциклогексил-*n*-фенилендиамин в качестве антиоксиданта для полипропилена примерно в 2 раза более эффективен, чем ингибитор окисления А.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 27, 365 (1958). ² S. F. Oord, J. Chem. Soc., 1940, 48. ³ Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Изд. АН СССР, 3, 1960, стр. 423. ⁴ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. ⁵ Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолекул. соед., 2, № 9 (1960). ⁶ М. Б. Нейман, Л. Н. Егоров, ЖФХ, 3, 61 (1932). ⁷ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958, стр. 489.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН БССР М. М. ПАВЛЮЧЕНКО и Е. А. ПРОДАН

**РОЛИ ХИМИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ОБРАТИМЫХ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ**

Гетерогенные химические реакции, протекающие с участием твердых тел, включают, кроме химических процессов, кристаллизационные, связанные с разрушением кристаллической решетки исходных веществ и образованием в большинстве случаев новой кристаллической решетки продуктов реакции. В последнем случае происходит образование зародышей новой фазы и их рост. Законы, управляющие этим процессом при наличии твердой фазы материнского вещества, из которой в результате химической реакции образуется новая твердая фаза, нам неизвестны. Совершенно не изучен также вопрос о роли химического и кристаллизационного процессов в наблюдаемой скорости реакции, их взаимосвязи и влиянии каждого из них друг на друга и на суммарный процесс.

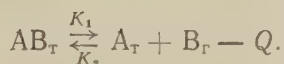
В случае обратимых реакций, как показано на реакциях разложения карбонатов (¹⁻⁷), кристаллогидратов (⁸⁻¹⁰) и др., характер кинетических кривых зависит от того, на каком расстоянии от равновесия протекает реакция. В вакууме разложение начинается с максимальной скорости, которая с течением времени убывает до нуля; вблизи от равновесия появляется на кривых скорость — время максимум, что связывают с трудностью образования зародышей новой фазы. Поэтому на расстояниях, недалеко от равновесия, скорость образования новой фазы может оказаться решающей в суммарном процессе твердофазных реакций. Работа образования устойчивых зародышей из газовой фазы или раствора определяется, как известно, уравнением

$$A = \frac{16\pi\gamma^3 M^2}{3R^2 T^2 \rho^2 \left(\ln \frac{P}{P_0}\right)^2}, \quad (1)$$

из которого следует, что при пересыщении, равном единице, работа равна бесконечности, и, следовательно, устойчивые зародыши новой фазы возникнуть не будут.

Выяснение роли пересыщения, а следовательно, и кристаллизационных процессов в реакциях представляет значительный научный интерес. Некоторые из этих вопросов мы рассмотрим на реакциях, протекающих обратимо.

Пусть протекает реакция



Скорость ее равна

$$V = K_2 S [f(P_{0r}) - f(P_r)], \quad (2)$$

где P_{0r} — равновесное давление; P_r — заданное давление; $f(P_{0r})$ и $f(P_r)$ — соответствующие количества адсорбированного газа.

В первом приближении можно положить

$$f(P_{0r}) = aP_{0r}^n; \quad f(P_r) = aP_r^n; \quad n \leq 1. \quad (3)$$

Для сравнительно небольшого интервала температур можно принять

$$P_{0r} = Ce^{-Q/RT}. \quad (4)$$

Скорость реакции

$$V = KS, \quad K = K_2 a [C^n e^{-nQ/RT} - P_r^n]. \quad (2a)$$

Подставляя вместо K его значение $K^0 e^{-q_1/RT}$, вместо K_2 величину $K_2^0 e^{-q_2/RT}$ и полагая, что $a = a_0 e^{\lambda/RT}$ и n не зависят от температуры, получаем при $P_r^n = 0$

$$q_1 = q_2 + nQ - \lambda. \quad (5)$$

При $n = 1$ получаем уравнение $q_1 = q_2 + Q - \lambda$ в остальных случаях

$$q_1 < q_2 + Q - \lambda. \quad (6)$$

Рассмотрим еще два случая.

Случай 1. Реакция протекает при постоянном пересыщении или недосыщении и разных температурах. В этом случае

$$K = K_2 a \left[\left(\frac{P_{0r}}{P_r} \right)^n - 1 \right] P_r^n. \quad (7)$$

Если пересыщение при разных температурах остается постоянным, то

$$\left(\frac{P_{0r}}{P_r} \right)^n = \text{const}. \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (7) выражение (8) и вместо K , K_2 и P_{0r}^n их значения, получаем

$$K^0 e^{-q_1/RT} = K_2^0 e^{-q_2/RT} a [\text{const} - 1] \frac{C^n e^{-nQ/RT}}{\text{const}}, \quad (9)$$

откуда

$$q_1 = q_2 + nQ - \lambda.$$

Таким образом, энергия активации, найденная из скорости реакции при разных температурах и одинаковых пересыщениях является величиной постоянной, не изменяющейся при других значениях пересыщения и равна энергии активации разложения в вакууме (уравнение (5)).

Случай 2. Реакция протекает при разных температурах и одинаковом давлении газа. В этом случае

$$\begin{aligned} \frac{q_1}{RT^2} &= \frac{q_2}{RT^2} + \frac{d}{dT} \ln (C^n e^{-nQ/RT} - P_r^n) - \frac{\lambda}{RT^2} = \\ &= \frac{q_2}{RT^2} + \frac{nQ}{RT^2} \frac{C^n e^{-nQ/RT}}{(C^n e^{-nQ/RT} - P_r^n)} - \frac{\lambda}{RT^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что при $P_r^n = 0$, т. е. когда разложение протекает в вакууме, получаем уравнение (5).

Когда $P_r^n > 0$, получаем $q_1 > q_2 + nQ - \lambda$, и когда $P_r^n = P_r^0$,

$$q_1 = \infty. \quad (11)$$

Следовательно, в зависимости от исходного давления газа энергия активации может изменяться от $q_2 + nQ - \lambda$ (5) до бесконечности.

Для проверки изложенных выводов нами детально изучена кинетика разложения карбоната кадмия в вакууме, при постоянных давлениях CO_2 , разных температурах и разных пересыщениях. Пересыщение и давление во время реакции оставались постоянными.

Результаты наших измерений после их обработки приведены на рис. 1 и 2. Каждая из кривых рис. 1 получена при постоянном давлении, но разных температурах, а каждая из кривых рис. 2 — при постоянном пересыщении и разных температурах.

Таблица 1

| | | | | | | | | |
|-----------------------|----|-----|----|-----|-----|------|-------|-----|
| P_{CO_2} , мм | 0 | 1,5 | 10 | 100 | 200 | 400 | 600 | 755 |
| q , ккал/моль | 36 | 65 | 68 | 77 | 85 | 107 | 140 | 160 |
| $P_{CO_2}^0/P_{CO_2}$ | 5 | | 10 | 100 | | 1000 | 10000 | |
| q , ккал/моль | 39 | | 43 | 43 | | 36 | 36 | |

Вычисленные из кривых рис. 1 и 2 значения энергии активации приведены в табл. 1. Данные таблицы находятся в полном соответствии с

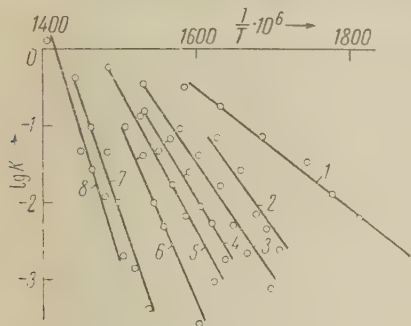


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости разложения карбоната кадмия от температуры при давлении углекислого газа (мм рт. ст.): 1 — 0; 2 — 1,5; 3 — 10; 4 — 100; 5 — 200; 6 — 400; 7 — 600; 8 — 755

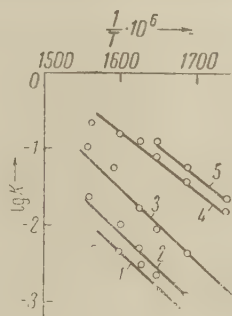


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения карбоната кадмия от температуры при пересыщениях. $P_{CO_2}^0/P_{CO_2}$: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 100; 4 — 1000; 5 — 10 000

представлениями. Вместе с тем они показывают, что при пересыщениях 5—10 000 найденные константы скорости реакции и энергия активации не связаны кристаллизационными процессами, потому что работа образования зародышей зависит от пересыщения, тогда как найденная нами энергия активации от него не зависит.

Так как кристаллизационные процессы в обратимых реакциях в области указанных пересыщений не оказывают влияния на константу скорости и энергию активации, то, тем более, они не должны оказывать влияния в необратимых топохимических реакциях.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
17 IX, 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Г. Хомяков, С. Ф. Яворская, В. А. Арбузов, Уч. зап. Моск. ун-та, хим., № 6, 77 (1936). ² О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пи-
ометаллургических процессов, ч. 1, Свердловск — М., 1950. ³ J. Zawadzki,
Festlar. Tillägnad, J. Arvid Hedvall, 1948, 611. ⁴ J. Zawadzki, S. Bretsznajder,
Trans. Farad. Soc., 34, 951 (1938). ⁵ J. Zawadzki, S. Bretsznajder,
S. phys. Chem., 22, 60, 79 (1933). ⁶ J. Zawadzki, S. Bretsznajder, C. R.,
94, 1160 (1932). ⁷ S. Bretsznajder, Roczn. Chem., 12, 799 (1932). ⁸ W. E. Gar-
ner, Trans. Farad. Soc., 34, 940 (1938). ⁹ M. Volmer, G. Seidel, Zs. phys. Chem.,
179, 153 (1937) ¹⁰ B. Topley, M. L. Smith, J. Chem. Soc., 1935, 321.

О. С. ПОПОВА и А. Т. САНЖАРОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КАТОДНО ВОССТАНОВЛЕННОГО ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 VII 1960)

С целью изучения механизма воздействия водорода на механические свойства металлов мы изучали влияние катодной поляризации на изменение некоторых свойств прокатанных железа и никеля и электролитического никеля — матового и блестящего. Катодная поляризация проводилась в 10% H_2SO_4 с добавкой 0,1 г/л Na_2S при плотности тока 100 ма/см^2 и температуре $20-25^\circ C$.

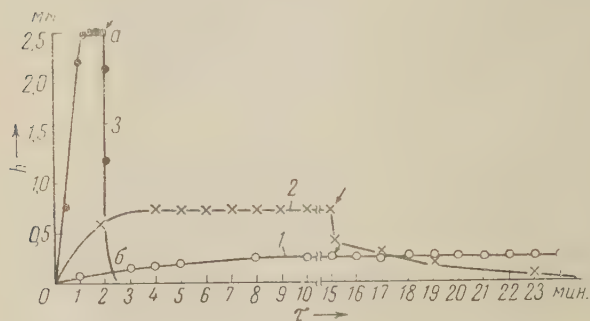


Рис. 1. Кривые прогиба пластин при катодной поляризации: 1 — железо, 2 — никель прокатанный, 3 — никель электролитический (стрелкой обозначен момент выключения тока)

При исследованиях использовали следующие методы: 1) диффузия водорода через диафрагму; 2) изгиб моно- и бипластин при поляризации с одной стороны (¹) (кривые $h = f(\tau)$), полученные этим методом, приведены на рис. 1); 3) определение во-

дорода методом экстракции в вакууме; 4) рентгенографический анализ; 5) определение прочности до и после катодной поляризации.

При исследовании диффузии водорода через прокатанный никель было установлено, что водород проникает в металл на глубину, не превышающую 30μ , и создает внутренние напряжения порядка 10 кг/мм^2 . В процессе наводороживания никель приобретает хрупкость*, и прочность его снижается. После выключения тока поляризации внутренние напряжения полностью снимаются, что свидетельствует об отсутствии пластической деформации (рис. 1, 2), но металл после снятия напряжений остается хрупким.

После выдержки на воздухе в течение 60—70 час. хрупкость исчезает. За это же время весь окклюдированный водород уходит из металла. Рентгенографические исследования обнаружили диспергирование зерен, происходящее в процессе наводороживания (рис. 2). Прочность никеля после наводороживания оказалась на 5—6% больше исходной.

Исследование диффузии водорода через электролитические осадки матового и блестящего никеля показало, что в электролитический никель водород диффундирует быстрее и глубже, чем в никель прокатанный. В свою очередь, в блестящий никель водород проникает быстрее, чем в матовый. Окклюдированный водород создает в осадках никеля внутренние напряже-

* Так как никель охрупчивается лишь на глубину проникновения водорода, а водород проникает на весьма малую глубину, то при использовании толстых пластин никеля изменение хрупкости может остаться незамеченным.

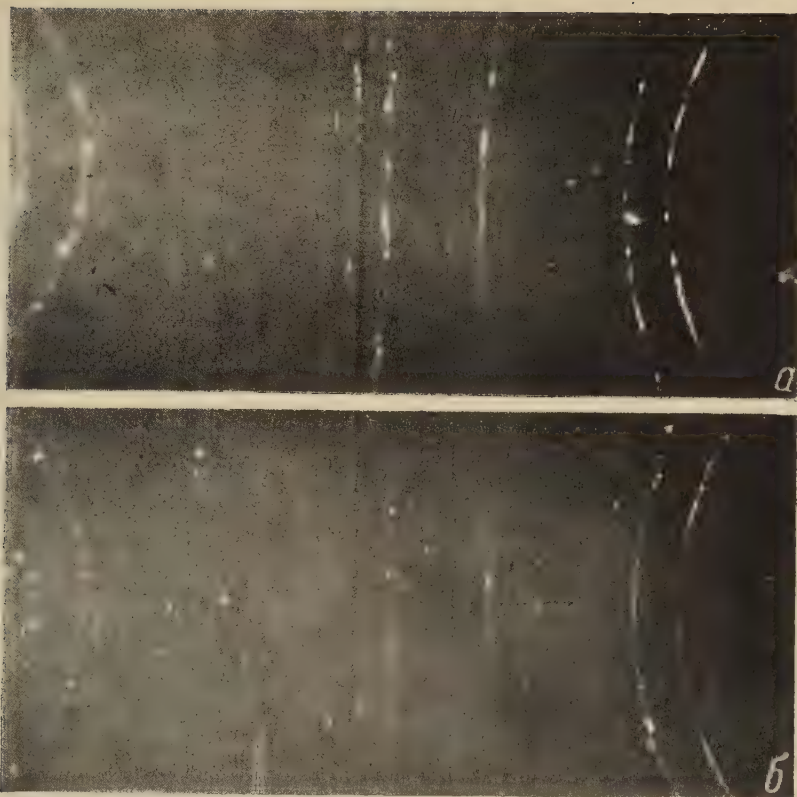


Рис. 2. Рентгенограммы никеля: *а* — до наводораживания; *б* — после наводораживания

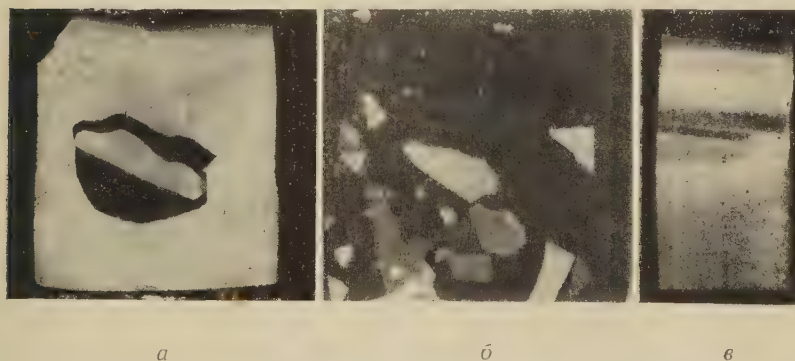


Рис. 3. Электролитический никель: *а* — в процессе поляризации; *б* — сразу после снятия поляризации; *в* — после выдержки на воздухе

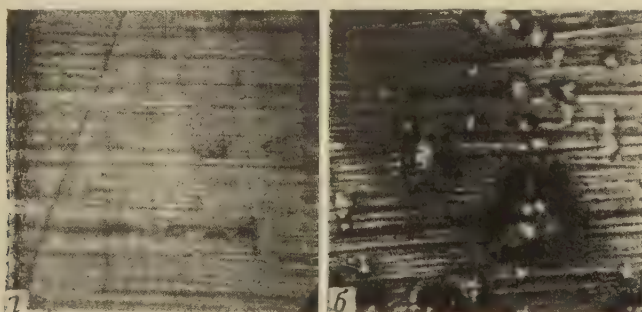


Рис. 4. Железо: *а* — до наводораживания; *б* — после наводораживания. 225 ×

ния также порядка 10 кг/мм^2 . В процессе наводороживания осадки растрескиваются (рис. 3, а). При выключении тока поляризации происходит интенсивное выделение водорода из металла, при этом внутренние напряжения снимаются (рис. 1, 3, участок *аб*), однако осадок остается еще хрупким *. После выдержки осадка на воздухе в течение 60—70 час. весь окклюдированный водород уходит из металла и хрупкость осадка исчезает (рис. 3, в).

Прочность электролитического никеля после снятия хрупкости оказалась повышенной на 15—20% по отношению к исходной. Рентгенографическое исследование обнаружило расширение линий на рентгенограммах от осадков никеля после наводороживания.

При исследовании диффузии водорода через железо установлено, что водород достаточно быстро проникает на значительную глубину металла. Диффузия водорода в железе сопровождается созданием в нем напряжений порядка 15 кг/мм^2 (2), повышением хрупкости и локальным разрушением (рис. 4). При этом в железо включается значительное количество водорода. Опыты показали, что при выдерживании наводороженного железа на воздухе водород за 6—7 суток самопроизвольно уходит из металла. Измерение прочности показало ее снижение после наводороживания на 15—20%, которое имеет необратимый характер. Исследование железной фольги на изгиб (число перегибов до разрушения) обнаружило, что непосредственно после наводороживания фольга выдерживает на 60—70% меньше перегибов, чем до наводороживания. После выдержки на воздухе, несмотря на полный уход водорода из металла, прочность на изгиб остается пониженной на 50% по отношению к исходной, т. е. снижение прочности имеет лишь частично обратимый характер, что согласуется с данными по изменению прочности. Рентгенографические исследования не обнаружили изменения параметра кристаллической решетки железа.

Таким образом, проведенные исследования обнаружили, что в металле, при диффузии в него водорода, одновременно происходит возникновение внутренних напряжений и снижение прочности его. Механизм этого процесса можно представить следующим образом: водород, диффундирующий в толщу металла, накапливается в полостях дефектов структуры, создавая в них давления порядка 10 кг/мм^2 . Другая часть водорода адсорбируется на поверхностях этих дефектов, снижая их поверхностную энергию. Последнее приводит к адсорбционному снижению прочности металла.

В случае, если прочность металла за счет адсорбции будет снижена до величины возникших внутренних напряжений, металл начнет разрушаться (что и наблюдалось при поляризации электролитического никеля). Если величина внутренних напряжений не превышает предела текучести, разрушение металла происходит без пластических деформаций **. Косличественное соотношение между процессами разрушения металла под влиянием больших давлений и в результате адсорбционного снижения прочности от металла к металлу может сильно изменяться (железо, никель). Кроме того, в некоторых случаях могут появляться дополнительные процессы в одних металлах, которые не наблюдаются в других. Так, например, диффузия водорода в никель сопровождается дроблением зерна, тогда как в железе подобное явление не наблюдалось.

Анализ экспериментальных результатов по диффузии водорода в никель приводит к выводу, что определяющую роль в снижении прочности никеля играет адсорбционное снижение прочности, а внутренние напряжения, вызванные окклюдированным водородом, играют второстепенную роль ***.

* Прочность электролитического никеля практически равна нулю, и его можно растереть в порошок (рис. 3, б).

** Так, например, никель разрушается без пластических деформаций, а изгиб и разрушение железа сопровождается пластической деформацией (рис. 1, 2 и 1 соответственно).

*** Прочность блестящего никеля до наводороживания составляла 88 кг/мм^2 . Растрескивание происходило при $\sigma_b = 10 \text{ кг/мм}^2$.

Опыты показали, что при выключении тока поляризации внутренние напряжения, возникшие в никеле, полностью сравнительно быстро снимаются, а металл остается весьма хрупким и имеет прочность, близкую к нулю. Это указывает на отсутствие связи между внутренними напряжениями, с одной стороны, и снижением прочности и появлением хрупкости — с другой. При выдержке на воздухе в течение 3 суток водород из никеля полностью самопроизвольно уходит, и хрупкость исчезает. Прочность металла, однако, не только возвращается к исходной, а возрастает на 15—20 %. Можно было предположить, что исчезновение хрупкости никеля и выход водорода являются двумя независимыми процессами, протекающими одновременно. В таком случае при быстром удалении водорода хрупкость должна была бы остаться. Эксперименты показали, что быстрое удаление водорода из осадка в вакууме без нагрева за время 10—15 мин., так же как и длительная выдержка на воздухе, приводит к исчезновению хрупкости.

Все вышесказанное указывает на однозначную связь остающейся хрупкости с водородом (адсорбционным), медленно, но самопроизвольно уходящим из металла. Обнаруженное повышение прочности никеля после наводороживания и удаления включенного водорода, очевидно, обусловлено адсорбционным диспергированием зерен металла. Это явление по своей природе, вероятно, близко к явлениям, описанным в работе (3).

Анализ экспериментальных данных по наводороживанию железа приводит к заключению, что в снижении его прочности и изменении свойств большую роль играют давления, создаваемые водородом в металле. Так как необратимая деформация при изгибе, необратимое снижение прочности на растяжение и изгиб, наличие локальных разрушений — все это результат давления, а не адсорбционного воздействия водорода. Это находится в соответствии с данными (4).

Таким образом, изменение свойств металла при диффузии водорода происходит как за счет напряжений, создаваемых водородом, так и за счет его адсорбции. При этом в некоторых случаях эффект адсорбционного снижения прочности может достигать огромной величины, например для осадков никеля он составляет 90 % от исходной прочности или даже больше.

Изложенные данные укладываются в представления, развиваемые П. А. Ребиндером и его сотр. (5), об адсорбционном снижении прочности металлов под действием поверхностно-активных веществ, в данном случае газообразных.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Санжаровский, ЖФХ, 34, № 9 (1960). ² М. Смяловский, 3 Шклярская-Смяловская, Бюлл. Польск. АН, отд. III, 1, № 7 (1953). ³ Е. Д. Щукин, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Кристаллография, № 6, 887 (1959). ⁴ Г. В. Карпенко, Р. И. Крипьякевич, ДАН, 120, № 4 (1958). ⁵ В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, Г. В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов, Изд. АН СССР, 1954.

Л. РАДИЧ, И. П. КРАВЧУК и Р. Е. МАРДАЛЕЙШВИЛИ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ДЕЙТЕРИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 VII 1960)

Изучение фотолиза органических соединений, проведенного в различных условиях, позволило разработать метод определения величин отношения констант скоростей и разности энергий активации конкурирующих элементарных радикальных реакций (1).

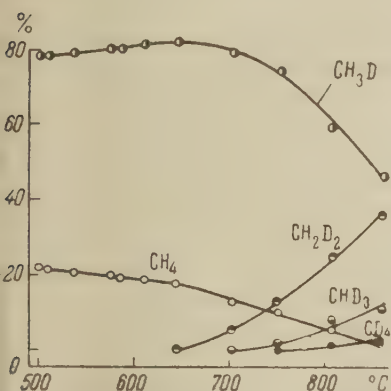


Рис. 1. Температурная зависимость распределения различных дейтериев, образующихся при пиролизе ацетона

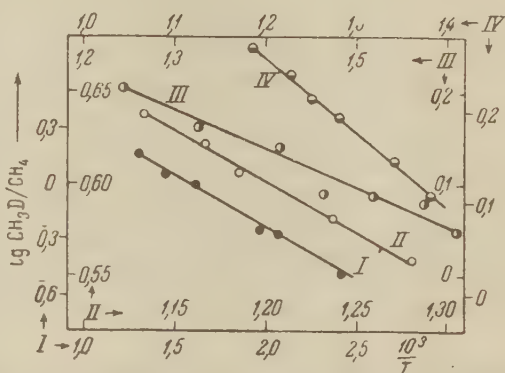
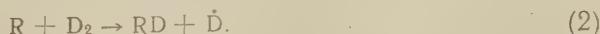
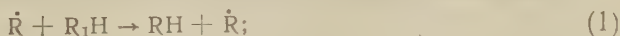


Рис. 2. Температурная зависимость отношения $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ в опытах по пиролизу: I — ди-трет-бутилперекиси, II — ацетона, III — диметилртути, IV — ацетальдегида

Если известна константа скорости и энергии активации одного из элементарных актов, то представляется возможным определить соответствующие величины и для других элементарных реакций. Одним из наиболее часто используемых с этой целью известным элементарным процессом является реакция радикалов с молекулярным дейтерием.

В этом случае сравниваются скорости двух процессов, например:



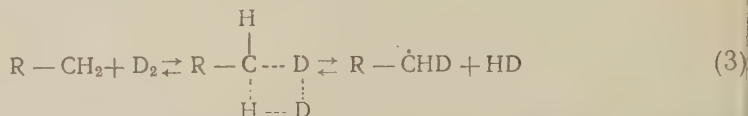
Определяя значение отношения количества продуктов RH и RD, образующихся при различных температурах, и зная энергию активации процесса (2) (для метильных радикалов $E_2 = 11,7 \pm 0,1$ ккал (2)), можно найти энергию активации элементарной реакции (1).

Следует отметить, однако, что этот метод разработан исключительно для фотохимических реакций, поскольку при применении его к другим типам реакций, в частности к термической, возникают значительные экспериментальные трудности. Эти трудности обусловлены в основном возможностью протекания вторичных процессов, приводящих к тем же продуктам, которые получают по реакциям (1) и (2).

В связи с изучением механизма пиролиза некоторых органических соединений нами проведено исследование вопроса о применимости дейтерия

для определения констант элементарных процессов в этих реакциях. Вместе с тем проведение этого исследования стимулировалось необходимостью экспериментальной проверки выводов Воеводского, Лавровской и Мардалейшвили ⁽³⁾ о возможности изотопного обмена свободных радикалов с молекулярным дейтерием.

По мнению этих авторов, реакция обмена



протекает с большой скоростью и в избытке дейтерия приводит к полному обмену на дейтерий атомов водорода при валентноненасыщенном атоме углерода.

Таблица 1
Пиролиз ацетона, 508°C

| №№ опытов | τ, сек. | CH ₃ D/CH ₄ | №№ опытов | P, мм рт. ст. | CH ₃ D/CH ₄ |
|-----------|---------|-----------------------------------|-----------|---------------|-----------------------------------|
|-----------|---------|-----------------------------------|-----------|---------------|-----------------------------------|

Реактор без набивки

| P = 0,8 мм рт. ст. | | | τ = 1,60 сек. | | |
|--------------------|------|------|---------------|-----|------|
| 266 | 0,34 | 3,61 | 271 | 6,0 | 3,60 |
| 267 | 0,45 | 3,58 | 272 | 5,0 | 3,61 |
| 268 | 0,77 | 3,63 | 273 | 4,0 | 3,59 |
| 269 | 1,48 | 3,59 | 274 | 2,0 | 3,61 |
| 270 | 1,72 | 3,60 | 275 | 1,0 | 3,60 |

Реактор с набивкой

| P = 1,0 мм рт. ст. | | | τ = 1,46 сек. | | |
|--------------------|------|------|---------------|-----|------|
| 279 | 0,24 | 2,98 | 296 | 6,0 | 3,60 |
| 280 | 0,35 | 2,97 | 297 | 5,0 | 3,61 |
| 281 | 0,65 | 2,99 | 298 | 4,0 | 3,54 |
| 282 | 1,17 | 2,98 | 299 | 2,0 | 3,30 |
| 823 | 1,70 | 2,99 | 300 | 1,0 | 2,98 |
| | | | 301 | 0,5 | 2,44 |

гося в качестве основного продукта при пиролизе каждого из исследуемых нами веществ в различных условиях. Измерения соотношения различных дейтерометанов проводились на масс-спектрометре МС-4.

На рис. 1 приведена температурная зависимость распределения различных дейтерометанов, образующихся при пиролизе ацетона. Аналогичный характер имеет распределение дейтерометанов, образующихся и из других исследованных нами веществ. До температуры 500—600° глубина реакции при различных временах контакта составляет 0,01—5%. При этом метан состоит исключительно из молекул CH₃D и CH₄. Соотношение их при данной температуре не зависит от общего давления и времени контакта, что может служить указанием на отсутствие вторичных процессов в этих условиях. При температуре выше примерно 600° реакция проходит на большую глубину до 10—30% и в качестве продуктов образуются полизамещенные метаны вплоть до CD₄. Последнее обстоятельство обусловлено вторичными процессами в основном, по-видимому, за счет увеличения концентрации атомов дейтерия в зоне реакции. В опытах по термическому разложению ацетона при 500°, в которых реактор заполнялся кварцевыми трубками, замечено, что при давлениях выше примерно 4—5 мм рт. ст. отношение CH₃D/CH₄ такое же, что и в случае реактора без набивки. Однако в первом

случае, в отличие от второго, уменьшение общего давления смеси приводит к уменьшению отношения $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ (табл. 1).

Как и в случае реактора без набивки, в реакторе с набивкой отношение $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ не зависит от времени контакта.

Эти факты свидетельствуют о гетерогенном влиянии поверхности реактора и набивки на скорость реакции и, в частности, на увеличение доли выхода CH_4 , что проявляется лишь при низких давлениях ($P < 4$ мм рт. ст.).

На основании полученных данных можно утверждать что при выбранных нами условиях эксперимента ($P > 1$ мм рт. ст. и в отсутствие набивки), результаты которых приведены ниже, не имеет места сколько-нибудь существенная доля вторичных процессов или заметное влияние на реакцию стенки реактора.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные, полученные при изучении температурной зависимости отношения $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$ в опытах по пиролизу исследованных соединений. Вычисленные по ним значения разности энергии активации процессов (1) и (2) и абсолютные значения энергии активации отрыва метильными радикалами атомов водорода от соответствующих соединений, приведенные в табл. 2, находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными. Заметное расхождение значения E_1 для реакции отрыва атома водорода от ди-трет.-бутилперекиси обусловлено, по-видимому, завышенным значением энергии активации в работе Причард и Тротмана-Дикенсона⁽⁴⁾, поскольку такое большое значение энергии активации найдено лишь для отрыва метильным радикалом атома водорода от метана ($E_1 = 12,8$ ккал⁽¹⁾).

Полученные нами экспериментальные данные могут служить указанием на то, что измерения констант скоростей элементарных реакций радикалов по методу сравнения скоростей реакций (1) и (2) не осложняются вторичными процессами лишь до температур примерно $500\text{--}550^\circ$.

Из совпадения значений энергий активаций отрыва метильными радикалами атомов водорода от соответствующих органических соединений в опытах по их фотохимическому и термическому разложению следует, что при фотолизе исследованных нами веществ обсуждаемые в литературе⁽⁵⁾ «горячие» радикалы не образуются.

Наряду с этими заключениями можно сделать вывод, что предложенный Воеводским и сотрудниками механизм обмена радикалов с молекулярным дейтерием в условиях термической реакции не имеет места, так как полизамещенные молекулы конечных продуктов появляются лишь при температурах выше 600° в результате вторичных процессов замещения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1954.
- ² T. G. Majumary, E. W. R. Steacie, Disc. Farad. Soc., 14, 45 (1953).
- ³ В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 81, 215 (1951).
- ⁴ G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1954, № 5, 1425.
- ⁵ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958.
- ⁶ K. N. Saunders, H. A. Taylor, J. Chem. Phys., 9, 616 (1941).
- ⁷ A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, J. Phys. Chem., 55, 908 (1951).
- ⁸ M. T. Jacquiss, J. S. Roberts, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 74, 6005 (1952).
- ⁹ R. K. Brintor, D. H. Volman, J. Chem. Phys., 20, 1053 (1953).
- ¹⁰ R. Gomer, W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 71, 3390 (1949).

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА и Н. М. ОЛЕХНОВИЧ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В АРСЕНИДЕ ИНДИЯ

Среди полупроводниковых соединений элементов третьей и пятой групп $A^{III}B^V$ со структурой сфалерита арсениды представляют значительный интерес, прежде всего ввиду их полупроводниковых свойств, а также сочетания высоких значений подвижностей носителей тока с сравнительно большими величинами ширины запрещенной зоны. Поэтому исследование распределения электронной плотности в соединениях указанного типа имеет большое значение как для познания характера и энергии межатомной

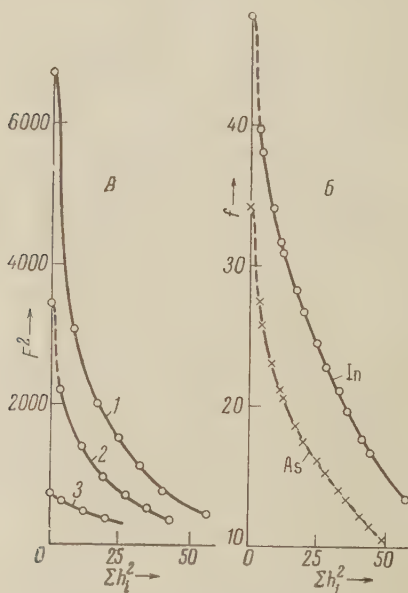


Рис. 1. А — изменение квадрата структурной амплитуды F^2 арсенида индия в зависимости от $\sum h_i^2$. Б — изменение f , атомнорассеивающих факторов f ионов индия и мышьяка в арсениде индия в зависимости от $\sum h_i^2$.

1 — F_1^2 , 2 — F_2^2 , 3 — F_3^2

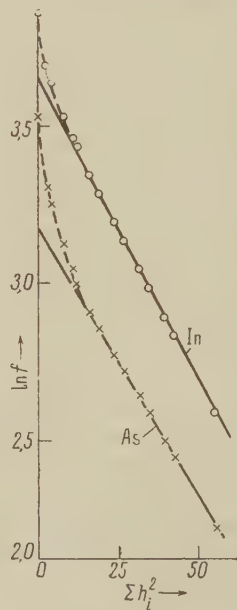


Рис. 2. Изменение логарифма атомнорассеивающих факторов $\ln f$ ионов индия и мышьяка в зависимости от $\sum h_i^2$.

связи в них, так и для выяснения факторов, обуславливающих их особые физические свойства.

Исследовался порошок, полученный путем растирания поликристаллического арсенида индия в агатовой ступке с последующим отмучиванием в толуоле. Размер частиц порошка находился в пределах 6—8 μ . Поликристаллический арсенид индия был получен непосредственным синтезом из очищенных компонентов в эвакуированных и отпаянных кварцевых ампулах, как это было описано ранее (4).

По значениям f_{In} и f_{As} производили расчет распределения электронной плотности в элементарной ячейке InAs путем суммирования трехмерного ряда Фурье, используя описанный ранее метод ⁽³⁾; при этом ребро элементарной ячейки делилось на 60 равных частей.

На рис. 3 приведена карта распределения электронной плотности в InAs в плоскости (110) элементарной ячейки. На рис. 4 показано распределение электронной плотности между ионами индия и мышьяка в направлении [111] и в направлении [113] в плоскости (110).

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать некоторые заключения об особенностях распределения электронной плотности в элементарной ячейке арсенида индия, а также о размерах ионных радиусов и о степени ионизации индия и мышьяка.

Значительный интерес представляет характер изменения электронной плотности по различным направлениям. В направлении [111] в промежутке $1/2 \ 1/2 \ 1/2 - 3/4 \ 3/4 \ 3/4$ наблюдается некоторый «мостик» электронной плотности, достигающей значения $0,20 \text{ эл}/\text{\AA}^3$ вблизи точки $5/8 \ 5/8 \ 5/8$ и снижающейся до значений $0,03 \text{ эл}/\text{\AA}^3$ вблизи точки $3/4 \ 3/4 \ 3/4$. Указанный «мостик», как видно на карте электронной плотности (рис. 3), в плоскости (110) вытянут вдоль направления [113] между ионами мышьяка и

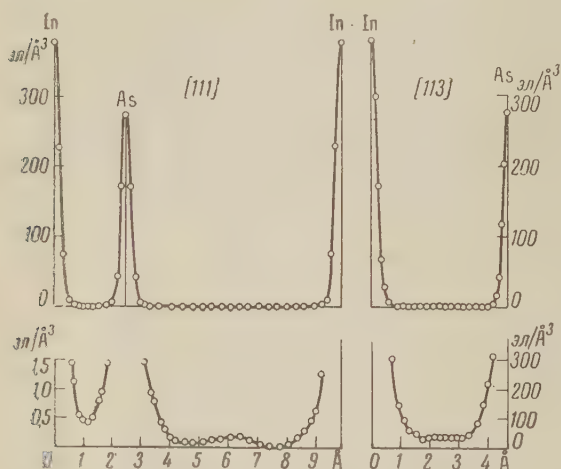


Рис. 4. Распределение электронной плотности в направлениях [111] и [113] в плоскости (110) элементарной ячейки арсенида индия

индия. Отметим, что в германии[†] подобного «мостика» не наблюдается.

В промежутке между координатами 000 и $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ в направлении [111] расположен заметный по величине «мостик» повышенной электронной плотности, по форме аналогичный наблюдаемым в германии ⁽²⁾, кремнии ^(4,5), алмазе ⁽³⁾. Наименьшая электронная плотность на этом участке составляет $0,45 \text{ эл}/\text{\AA}^3$.

Отметим также, что на половине расстояния между ближайшими ионами металла (In) в направлении [110] электронная плотность составляет величину порядка $0,15 \text{ эл}/\text{\AA}^3$, а в направлении [001] — порядка $0,07 \text{ эл}/\text{\AA}^3$. На половине расстояния между ионами мышьяка электронная плотность составляет величину порядка $0,15-0,10 \text{ эл}/\text{\AA}^3$ в направлении [110] и менее $0,03 \text{ эл}/\text{\AA}^3$ в направлении [001].

Полученные результаты представляют значительный интерес для разъяснения характера межатомного взаимодействия в арсениде индия.

Отдел физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР

Поступило
16 IX 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Сирота, Ю. М. Пашинцев, Инж.-физ. журн., № 12, 38 (1958).
² Н. Н. Сирота, А. У. Шелег, ДАН, 135, № 5 (1960). ³ Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, А. У. Шелег, ДАН, 132, № 1, 160 (1960). ⁴ Н. Н. Сирота, Н. М. Олехнович, А. У. Шелег, Докл. АН БССР, 4, № 4, 144 (1960). ⁵ S. Göttlicher, R. Kuphal, G. Nagorsen, E. Wölfel, Zs. phys. Chem., 21, 133 (1959).

О РОЛИ ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 XI 1960)

Теоретическое изучение туннельного эффекта при переходе атомов через потенциальный барьер ⁽¹⁻⁶⁾ в последнее время вновь привлекло внимание ряда исследователей ⁽⁷⁻¹³⁾, указывающих на надежные возможности обнаружения туннельного эффекта опытным путем. Представляется важным найти соотношения между параметрами барьера, массой частиц и температурой, при которых туннельный эффект начинает играть заметную роль. Такое соотношение было впервые выведено ⁽⁷⁾ для прямоугольного барьера *. Недавно В. И. Гольданский ⁽¹¹⁾ предложил аналогичный критерий для гладких барьеров, вершина которых имеет параболическую форму **. Этот критерий, однако, недостаточно точно определяет ту характеристическую температуру T_k , выше которой туннельным эффектом можно пренебречь. Он позволяет только найти некоторую температуру $T'_k < T_k$, ниже которой туннельный эффект несомненно определяет полностью скорость процесса — это область очень низких температур ($T < T'_k$), пока еще не исследованная. Между тем особое значение имеет область умеренных температур ⁽¹⁰⁾ ($T'_k < T < T_k$), где роль туннельного эффекта невелика, но все же может быть значительной и притом доступной экспериментальному обнаружению. Критерий Гольданского непригоден для разграничения области $T < T_k$ от области $T > T_k$ вследствие того, что он выведен на основании приближенного определения максимума подынтегральной функции в выражении

$$P = \int_0^{\infty} W(U) \omega(U, T) dU \quad (1)$$

для полной вероятности перехода P , где $W(U)$ — проницаемость барьера, $\omega(U, T)$ — функция распределения энергии U . Однако функция $f(U) = W(U) \omega(U, T)$ не всегда имеет максимум, а наличие максимума не всегда имеет существенное значение для вклада туннельного эффекта в общую скорость процесса ***.

Поэтому представляет интерес найти более точное соотношение, позволяющее разграничить область умеренных температур, где туннельный эффект играет значительную роль, от области более высоких температур, где

* Это соотношение можно записать в виде

$$32\pi^2 m \delta^2 (RT)^2 / h^2 E_0 \approx 1 \text{ или } T_k = h \sqrt{E_0} / 8\pi R l \sqrt{2m}, \quad (a)$$

$l = \delta / 2$ — полуширина барьера, E_0 — его высота, m — масса частиц и T_k — температура, ниже которой скорость процесса определяется преимущественно туннельным эффектом.

** Соотношение Гольданского имеет вид

$$T'_k = h \sqrt{E_0} / 2\pi^2 R d \sqrt{2m}, \quad (b)$$

где d — эффективная полуширина барьера (для параболического барьера $d = l$, для барьера Эккарта $d = l / \pi$, где l — полуширина основания барьера).

*** Для прямоугольного и параболического барьеров функция $f(U)$ не имеет максимума в области $U < E_0$ (в первом случае ^(6, 7), наоборот, появляется минимум), если проницаемость барьера определить в приближении Вентцеля — Бриллюэна: $W(U) =$

эту роль для наблюдаемой скорости процесса можно считать несущественной. Такое соотношение может быть выведено для любого гладкого одномерного барьера, как это сделано ранее (7) для прямоугольного барьера, путем определения отношения P'/P'' , где

$$P' = \int_Q^E W(U) \omega(U, T) dU, \quad P'' = \int_E^\infty W(U) \omega(U, T) dU \quad (2)$$

соответственно полная вероятность перехода сквозь барьер и над барьером (E — высота барьера, Q — тепловой эффект процесса).

Выражение для P'/P'' можно получить ориентировочно прежде всего для параболического барьера, если воспользуемся приближением Вентцеля — Бриллюэна для вычисления P' и классическим приближением для вычисления P'' (4, 6, 11, 13). Таким образом находим (13) *

$$P'/P'' = P'/P^{\text{кл}} = \gamma(1 - e^{-(\delta-\gamma)\omega})/(\delta - \gamma), \quad (3)$$

$$\gamma = E_0/RT, \quad \delta = 2\pi^2 d \sqrt{2mE_0}/h, \quad \omega = (E - Q)/E_0 \quad (4)$$

(E_0 — высота соответствующего симметричного барьера, для которого $Q = 0$, т. е. $\omega = 1$). Обычно $\gamma \gg 1$, $\delta \gg 1$ и $\gamma\omega = (E - Q)/RT \gg 1$.

При $\gamma > \delta$, если $(\gamma - \delta)\omega \gg 2$, получаем $P'/P'' = (\gamma \exp(\gamma - \delta)\omega)/(\gamma - \delta) \gg 3\gamma \gg 1$; если, наоборот, $\delta > \gamma$ и $(\delta - \gamma)\omega \gg 2$, то $P'/P'' = \gamma/(\delta - \gamma)$ может быть также значительно больше единицы, если разность $\delta - \gamma$ не слишком велика. Для $\gamma \rightarrow \delta$ разложение в ряд в (3) дает $P'/P'' = \gamma\omega \simeq \delta\omega \gg 1$. Соотношение $\gamma \simeq \delta$ приводит, согласно (4), к критерию Гольданского (6), которому, следовательно, отвечает значительное преобладание туннельных переходов по сравнению с надбарьерными: вклад туннельного эффекта при этом условии составляет 90—98% от общей скорости реакции, соответственно изменению $\delta\omega$ в интервале 10—50.

Можно считать, что туннельный эффект начинает влиять решительно на скорость процесса по крайней мере тогда **, когда выполняется условие $P'/P'' \approx 1$ (7). Этому условию отвечает соотношение $\gamma \approx \delta/2$, так как, согласно (3), оно дает $P'/P'' = 1 - e^{-\gamma\omega} \simeq 1$, поскольку $\gamma\omega \gg 1$. При помощи (4) и равенства $\delta = 2\gamma$ получим выражение

$$T_k = h \sqrt{E_0} / \pi^2 R d \sqrt{2m} \quad (5)$$

для температуры, ниже которой доля туннельных переходов больше 50% от общего числа переходов частиц через барьер. Эта температура в два раза выше температуры T'_k , определяемой соотношением Гольданского. Поправочный множитель к классической скорости реакции при условии $P'/P'' = 1$ (т. е. $T = T_k$) будет $\kappa = P/P^{\text{кл}} = P/P'' = (P' + P'')/P'' = 2$.

Зависимость (5) сохраняет свою силу при более строгом выводе, осно-

$= D \exp [(-4\pi/h) \int \sqrt{2m(V(x) - U)} dx]$, считая D постоянной, а функцию распределения энергии дать выражением $\omega(U, T) = \phi(T) \exp(-U/RT)$. Появление максимума в области $U < E_0$ при применении точного выражения для $W(U)$ (где $D \rightarrow 0$ при $U \rightarrow 0$ (6, 7, 9)) или более общего выражения для $\omega(U, T) = \phi(T) U^n \exp(-U/RT)$ (11) несколько снижает долю туннельных переходов ($U < E_0$) по сравнению с квазиклассическими ($U > E_0$), но наличие этого максимума в области $U < E_0$ не является условием заметного вклада туннельного эффекта. Только при барьере Эккарта имеется резко выраженный максимум (3, 7, 8) при всех условиях, и он, несомненно, находится в тесной связи с вкладом туннельного эффекта в скорость переноса частиц через барьер; однако определение положения U_m этого максимума в приближении Вентцеля — Бриллюэна (11) очень неточно, когда $U_m \rightarrow E_0$ (см. следующую сноску).

* Для большей общности рассматриваем несимметричный барьер (13), полученный наложением линейного потенциала на симметрический параболический барьер (отношение P'/P'' не зависит от направления перехода).

** Следует различать вклад туннельного эффекта в действительную скорость от туннельной поправки к «классической» скорости процесса; доля туннельных переходов может быть значительной (~30%) и тогда, когда заметной разницы между действительной и классической скоростями нет (8, 9).

ном на сочетании приближений В. Б. Вигнера ^(9, 13), которое дает ⁽¹³⁾

$$\kappa = P/P^{\kappa\lambda} = 1 + \pi^2\gamma^2/6\delta^2 + \gamma[e^{-(\delta-\gamma)/10} - e^{-(\delta-\gamma)\omega}]/(\delta-\gamma). \quad (6)$$

При $\delta = 2\gamma$ получаем $\kappa = 1 + \pi^2/24 + e^{-\gamma/10} - e^{-\gamma\omega} \geq 1,41$ (если $\omega > 5$). Близкое значение для κ дает соотношение, получаемое из (1) при помощи более точного выражения для проницаемости барьера $W(U)$ ^(10, 13), именно ⁽¹³⁾

$$\kappa = P/P^{\kappa\lambda} = (\pi\gamma/\delta)/\sin(\pi\gamma/\delta) - \gamma e^{-(\delta-\gamma)\omega}/(\delta-\gamma), \quad (7)$$

куда при $\delta = 2\gamma$ $\kappa = \pi/2 - e^{-\gamma\omega} = 1,57$ (при $\gamma\omega > 5$). Так как в выражении $\kappa = P'/P^{\kappa\lambda} + P''/P^{\kappa\lambda}$ значение $P''/P^{\kappa\lambda}$ заключается между 0,5 и 1 ⁽⁵⁾, получаем, что $P'/P^{\kappa\lambda}$ должно заключаться между 0,6 и 1, а P'/P'' — между 0,6 и 2. Можно показать, что при $\delta = 2\gamma$ точное соотношение $P'/P'' = 1$. Действительно, точные выражения для P' и P''

можно записать в виде ⁽¹³⁾ $\frac{P'}{P^{\kappa\lambda}} = \gamma \int_0^\infty \frac{e^{\gamma y} dy}{1 + e^{\delta y}}, \quad \frac{P''}{P^{\kappa\lambda}} = \gamma \int_{-\infty}^0 \frac{e^{\gamma y} dy}{1 + e^{\delta y}},$ где

$y = (E - U)/E_0$. Полагая $\delta = 2\gamma$, получаем

$$\frac{P'}{P^{\kappa\lambda}} = \frac{1}{2} \gamma \int_0^\infty \frac{dy}{\operatorname{ch} \gamma y} = \operatorname{arctg} e^{\gamma\omega} - \frac{\pi}{4}, \quad \frac{P''}{P^{\kappa\lambda}} = \frac{1}{2} \gamma \int_{-\infty}^0 \frac{dy}{\operatorname{ch} \gamma y} = \frac{\pi}{4}. \quad (8)$$

Значения обоих выражений практически совпадают, если $\gamma\omega > 5$ (когда $\operatorname{arctg} e^{\gamma\omega} \simeq \pi/2$), так что $P'/P'' = 1$ для всех химических реакций. Таким образом, соотношение (5) строго обосновано для параболического барьера.

Можно считать, что то же самое соотношение применимо приближенно для всех барьеров, вершина которых аппроксимируема параболой, если d — полуширина основания параболы. Следует, однако, ожидать, что ошибка в определении T_k по уравнению (5) будет

тем же значительной, если ширина основания l данного барьера гораздо больше или меньше d . Эту ошибку можно оценить точным вычислением на примере барьера Экарта, где $l = \pi d$ ⁽¹¹⁾. Этот барьер можно считать параболическим для всех частиц, энергия которых выше $U = 0,9 E$ ⁽¹¹⁾; однако при $T = T_k$, т. е. при $P'/P'' = 1$, заметная доля частиц может проходить сквозь барьер значительно глубже (до $U = 0,5 E$ ^(7, 8)), так что соотношение δ/γ для барьера Экарта должно заметно отличаться от 2.

Это видно из табл. 1, где даны результаты вычисления для трех пар значений δ и γ , при которых выполняется условие $P'/P'' \simeq 1$. Значения P' и P'' вычислялись по уравнениям (1) и (2) для $Q = 0$ методом параболического интегрирования ^(3, 7, 8, 12). Положение максимума U_m подынтегральной функции в (1) в трех случаях совпадает с вершиной барьера: $U_m = E_0$ *. δ/γ сохраняет почти постоянное значение 1,7 — 1,8 в очень широких пределах изменения δ ($\sim 20 \div \sim 70$) и γ ($\sim 10 \div \sim 40$). Отсюда следует, что для барьера Экарта более точное выражение для T_k отвечает условию $\delta \simeq 1,75 \gamma$ ($\delta = 2\gamma$ для параболического барьера), так что

$$T_k = 7/8 h \sqrt{E_0} / \pi R l \sqrt{2m}. \quad (9)$$

соответствии с этой формулой значения T_k в табл. 1 в $\sim 1,75$ раз больше * Согласно Гольданскому ⁽¹¹⁾ $U_m \simeq E_0 (\delta/\gamma)^2$. Эта формула дает для рассматриваемых в табл. 1 случаев значения U_m в 3—5 раз большие E_0 . В связи с этим T'_k значительно ниже T_k .

Таблица 1

Барьер Экарта

| δ | γ | δ/γ | P'/P'' | $P/P^{\kappa\lambda}$ | $T_k, ^\circ K$ | $T'_k, ^\circ K$ | T_k по (5), $^\circ K$ |
|----------|----------|-----------------|----------|-----------------------|-----------------|------------------|--------------------------|
| 17,3 | 9,65 | 1,79 | 1,1 | 1,6750 | 418 | 836 | |
| 52,6 | 31,1 | 1,69 | 1,1 | 1,4373 | 219 | 440 | |
| 71,5 | 42,5 | 1,68 | 0,96 | 1,3273 | 162 | 322 | |

значений T'_k , вычисленных из соотношения Гольданского (б), и в $1,15$ раз меньше значений, получаемых из (5) для параболического барьера.

Ясно, что для приближенного вычисления T_k можно пользоваться соотношением (5) для любых барьеров с параболической вершиной. Сравнение выражений (5) и (9) между собой и с (а) для прямоугольного барьера показывает, однако, насколько сильно T_k зависит не только от размеров, но и от формы барьера. Эти соотношения могут послужить для определения геометрических свойств барьеров в связи с исследованием характера температурной зависимости скорости процессов (^{7,8,11}).

Данное выше обоснование соотношений (5) и (9) позволяет считать, что они приближенно справедливы для любого гладкого барьера и в том случае, когда его вершина не аппроксимируется хорошо параболой. Как показано для параболического барьера, при $T = T_k$ имеет место соотношение $\kappa = P/P^{кл} \simeq 1,5$, причем разность $\kappa - 1 \simeq 0,5$ определяется существенно значением $0,41$, которое принимает член $\pi^2 \gamma^2 / 6\delta^2$ в уравнении (6) при $\delta = 2\delta$ (т. е. $T = T_k$). Тот же самый член появляется при разложении в ряд первого члена уравнения (7) (^{10,13}). Это, однако, не что иное, как поправка Вигнера (²) q_w к скорости реакции*. Для барьера Эккарта при $T = T_k$ (табл. 1) $\kappa - 1 \simeq 0,4$, причем $q_w = 0,53$ (при $\delta = 1,75 \gamma$). Отсюда следует, что (5) и (9) можно вывести приближенно при помощи общего выражения для q_w из соотношения $q_w = h^2 A / 96 \pi^2 m (RT)^2 \simeq 0$,

($A = -\partial^2 V(x_m) / \partial x^2 > 0$), т. е. из обобщенного выражения

$$T_k = h \sqrt{A} / 2\pi \sqrt{2m}, \quad (10)$$

согласно которому T_k определяется существенно кривизной потенциального барьера в точке максимума. Можно полагать, что это соотношение применимо для любых барьеров конечной кривизны, т. е. практически для всех реальных барьеров.

Из сказанного следует, что при температуре, определяемой соотношениями (5), (9), (10), квантовая поправка к классической скорости реакции уже превышает первое приближение (ch^2). Поправка Вигнера исчезает при более высоких температурах (см. сноску** на стр. 664) примерно на 100° выше T_k . (При $T < T_k$ начинают играть роль более высокие степени постоянной Планка в разложении в ряд квантовой поправки (^{10,13}).) В этой области умеренных температур роль туннельного эффекта может быть обнаружен экспериментально путем исследования влияния изотопных эффектов на наблюдаемые значения энергии активации и предэкспоненциального множителя в обычно употребляемом выражении для скоростей реакций (⁸⁻¹⁰). Температура $T'_k \simeq T_k/2$, определяемая критерием Гольданского (б), может служить для разграничения области низких температур, где исключительная роль туннельного эффекта должна проявляться чрезвычайно низкими эффективными значениями энергии активации и предэкспоненциального фактора (^{4,8,11}). Эта область представляет интерес для исследования

Химико-технологический институт
София, Болгария

Поступило
29 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Bourgin, Proc. Nat. Acad. Sci. Washington, **15**, 357 (1929); R. Lange, Phys. Rev., **34**, 92 (1929); S. Roginsky, L. Rosenkewitsch, Zs. phys. Chem., **10**, 47 (1930). ² E. Wigner, Zs. phys. Chem., **19**, 203 (1932). ³ R. P. Bell, Proc. Roy. Soc., A, **139**, 466 (1933). ⁴ R. P. Bell, Proc. Roy. Soc., A, **148**, 241 (1935). ⁵ R. P. Bell, Proc. Roy. Soc., A, **158**, 128 (1937). ⁶ Ст. Г. Христов, Ann. Uni. Sofia, Fac. Phys.-Math., **42**, 69 (1945—1946); **63** (1946—1947). ⁷ St. G. Christov, Zs. Elektrochem., **62**, 567 (1958). ⁸ Ст. Г. Христов, а) ДАН, **125**, 143 (1959); б) Zs. phys. Chem., (1960) в печати. ⁹ St. G. Christov, Zs. phys. Chem., **212**, 40 (1959). ¹⁰ R. P. Bell, Trans. Farad. Soc., **55**, 1 (1959); Доклады, рефераты докладов и сообщений иностранных ученых, VIII Менделеевский съезд, М., 1959, стр. 43. ¹¹ В. И. Голанский, ДАН, **124**, 1261 (1959); **127**, 1037 (1959). ¹² В. Е. Conway, Cana. J. Chem., **37**, 178 (1959). ¹³ St. G. Christov, Zs. Elektrochem., в печати.

* Относительно отклонений поправки Вигнера от значений, получаемых по уравнению (1) при помощи классического выражения Больцмана для $w(U, T)$ см. (8б).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. ЭНТЕЛИС, Г. В. ЭППЛЕ и Н. М. ЧИРКОВ

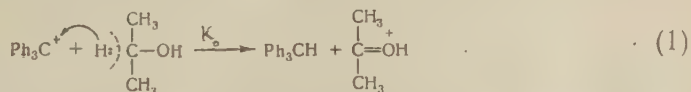
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛА
ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ В СРЕДЕ ВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
ПУТЕМ ГИДРИДНОГО ПЕРЕХОДА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 30 V 1960)

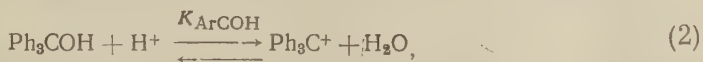
Несмотря на то, что существование реакций, идущих путем перехода гидрид-иона (H^-), предполагалось давно, изучение их кинетики и механизма началось только в последнее время (¹⁻⁴). К реакциям, идущим через перенос H^- , относятся, в частности, реакции Меервейна — Пандорфа, например восстановление арилкарбинолов алифатическими спиртами в кислой среде.

В настоящей работе была подробно изучена кинетика восстановления трифенилкарбинола (ТФК) до трифенилметана изопропиловым спиртом в водной серной кислоте в широком диапазоне концентраций (H_2SO_4 от 75% до 70%; ТФК от $4 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; *изо*- C_3H_7OH от 0,2 до 5 моль/л) и температур (от 35 до 60°).

Предварительное исследование этой реакции было проведено Бартлеттом и Коллумом (²), которые пришли к выводу, что происходит передача H^- от молекулы изопропилового спирта к трифенилметилкарбониевому иону по схеме



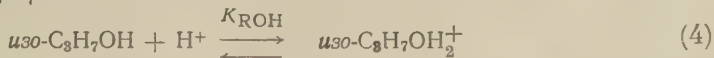
Поскольку арилметилкатион ТФК образуется при протонизации ТФК по уравнению



полная концентрация ТФК в реакционной смеси $[Ph_3COH]_0$ равна сумме концентраций иона $[Ph_3C^+]$ и неионизованной формы карбинола $[Ph_3COH]$:

$$[Ph_3COH]_0 = [Ph_3C^+] + [Ph_3COH]. \quad (3)$$

На основании схемы (1), уравнений (2), (3) и уравнения реакции протонизации *изо*- C_3H_7OH



нетрудно показать, что выражение для скорости убыли $[Ph_3C^+]$ в присутствии избытка спирта будет иметь вид

$$-d[Ph_3C^+]/dt = k_{эф}[Ph_3C^+], \quad (5)$$

причем наблюдаемая на опыте эффективная константа скорости

$$k_{эф} = k_0 \frac{K_{ArCOH}c_0}{1 + K_{ArCOH}c_0} \frac{1}{1 + K_{ROH}h_0} C_{сп}. \quad (6)$$

в уравнении (6): k_0 — истинная константа скорости лимитирующей стадии (1); K_{ArCOH} — константа равновесия реакции (2); K_{ROH} — константа равновесия реакции (4); $C_{сп}$ — полная концентрация *изо*- C_3H_7OH в растворе; h_0 и c_0 — отрицательные антилогарифмы функции кислотности соответственно Гамметта и Дено (^{5,6}). Значения эффективных констант

скорости реакции находились графически по углу наклона полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых уменьшения оптической плотности раствора при λ 432 мμ. Убыль оптической плотности в соответствии с уравнением (5) имитирует реакцию первого порядка. Она отражает падение концентрации трифенилметилкарбониевого иона, имеющего область поглощения с λ_{max} 432 мμ.

Таблица 1

| $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л | $k_{\text{эф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹ | $C_{\text{сп}}$, моль/л |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| 44,52% H_2SO_4 | 0,39 | 48,26% H_2SO_4 | 0,16 | 50,46% H_2SO_4 | 0,13 | 51,46% H_2SO_4 | 0,10 | 53,42% H_2SO_4 | 0,10 | 54,95% H_2SO_4 | 0,16 | 58,60% H_2SO_4 | 0,19 | | | | |
| 0,40 | 0,43 | 1,56 | 0,32 | 1,51 | 0,16 | 1,10 | 0,2 | 0,97 | 0,10 | 1,48 | 0,16 | 0,94 | 0,19 | | | | |
| 1,24 | 1,06 | 3,28 | 0,43 | 1,74 | 0,21 | 2,25 | 0,21 | 1,62 | 0,14 | 4,91 | 0,30 | 2,36 | 0,45 | | | | |
| 46,54% H_2SO_4 | 0,29 | 3,78 | 0,43 | 2,53 | 0,21 | 2,48 | 0,21 | 1,49 | 0,14 | 3,52 | 0,38 | 4,86 | 0,80 | | | | |
| 2,10 | 0,43 | 4,80 | 0,59 | 2,89 | 0,22 | 2,92 | 0,25 | 2,07 | 0,19 | 5,46 | 0,48 | 60,70% H_2SO_4 | 0,26 | | | | |
| 2,59 | 0,43 | 4,95 | 0,69 | 4,92 | 0,33 | 2,92 | 0,26 | 2,60 | 0,26 | 55,70% H_2SO_4 | 0,56 | 0,56 | 0,26 | | | | |
| 2,92 | 0,44 | 5,50 | 0,71 | 5,16 | 0,43 | 3,26 | 0,28 | 4,37 | 0,40 | 1,68 | 0,21 | 1,99 | 0,50 | | | | |
| 47,474% H_2SO_4 | 0,31 | 49,33% H_2SO_4 | 0,31 | 5,26 | 0,44 | 5,59 | 0,44 | 4,74 | 0,45 | 3,62 | 0,50 | 2,46 | 0,59 | | | | |
| 2,12 | 0,29 | 3,70 | 0,36 | 5,70 | 0,46 | 7,41 | 0,59 | 5,03 | 0,45 | 4,33 | 0,67 | 64,80% H_2SO_4 | 0,50 | | | | |
| 3,74 | 0,48 | 4,01 | 0,36 | 6,04 | 0,48 | 9,56 | 0,75 | 5,01 | 0,47 | 8,70 | 0,81 | 0,21 | 0,50 | | | | |
| | | 4,44 | 0,46 | 6,19 | 0,48 | 10,3 | 0,76 | 5,06 | 0,48 | 9,62 | 0,90 | 67,0% H_2SO_4 | 0,5 | | | | |
| | | 5,86 | 0,68 | 6,21 | 0,51 | 20,9 | 1,88 | 5,77 | 0,50 | | | 70,0% H_2SO_4 | 0,5 | | | | |
| | | | | 7,17 | 0,53 | 52,405% H_2SO_4 | 0,34 | 7,60 | 0,72 | | | 75% H_2SO_4 | 0,5 | | | | |
| | | | | 8,11 | 0,60 | 4,61 | 0,40 | 6,75 | 0,83 | | | 0 | 0,5 | | | | |
| | | | | 8,15 | 0,65 | 4,70 | 0,40 | | | | | | | | | | |
| | | | | 9,80 | 0,72 | 5,60 | 0,44 | | | | | | | | | | |
| | | | | 4,04 | 0,97 | 6,91 | 0,58 | | | | | | | | | | |
| | | | | 15,00 | 1,99 | | | | | | | | | | | | |

Наблюдение за ходом превращения велось на регистрирующем двухлучевом спектрофотометре марки СФ-2М, снабженном приспособлением для записи кинетики. Реакция проводилась непосредственно в цельнопаяных кюветах длиной 5 см, помещенных в термостатируемый кюветодержатель. Температура в кюветах поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ$.

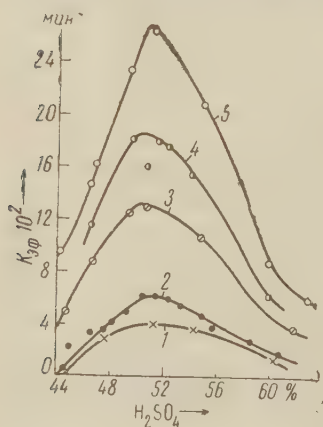


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости от концентрации серной кислоты при $C_{\text{сп}} = 0,5$ моль/л. 1 — 35° , 2 — 40° , 3 — 50° , 4 — 54° , 5 — 60°

С ростом концентрации H_2SO_4 от 45 до 60% эффективная энергия активации $E_{\text{эф}}$ при $C_{\text{сп}} = 0,5$ моль/л уменьшается от 28 до 16 ккал/моль. Изменение $E_{\text{эф}}$ с концентрацией кислоты является следствием того, что $k_{\text{эф}}$, как следует из уравнения (6), представляет собой сложную величину, в которую, наряду с константой скорости лимитирующего акта, входят константы ионизации *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и ТФК и величины c_0 и h_0 (^{5,7}). Величины истинной константы скорости k_0 и константы протонизации *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ $K_{\text{рон}}$ могут быть вычислены с помощью

равнения (6). Для этого удобно воспользоваться графическим методом. Обозначив множитель $K_{\text{АгСОН}} c_0 / (1 + K_{\text{АгСОН}} c_0) = b$, представим уравнение (6) в виде:

$$\frac{k_{\text{эф}}}{bC_{\text{сп}}} = k_0 - K_{\text{РОН}} \frac{k_{\text{эф}}}{bC_{\text{сп}}} \quad (7)$$

Строя графически зависимость $\frac{k_{\text{эф}}}{bC_{\text{сп}}}$ и $\frac{k_{\text{эф}}}{bC_{\text{сп}}} h_0$, получим прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный k_0 . По наклону прямой находим значение $K_{\text{РОН}}$. Пример такой зависимости для $C_{\text{сп}} = 0,1$ моль/л при 40° представлен на рис. 2. Для построения этой зависимости мы использовали значения $k_{\text{эф}}$, полученные интерполяцией кинетических кривых для концентрации спирта $C_{\text{сп}} = 0,10$ моль/л, считая, что такая малая концентрация не ведет к снижению функции кислотности H_0 и C_0 (7). Полученные k_0 и $K_{\text{РОН}}$ представлены в бл. 2.

Из этих данных были вычислены истинная энергия активации исследуемой реакции и предэкспоненциальный множитель. На рис. 3 представлен график для вычисления истинной энергии активации. Найденная $E_{\text{ист}} = 21\,000 \pm 500$ кал/моль, в отличие от $E_{\text{эф}}$, не является функцией концентрации кислоты. Предэкспоненциальный множитель A в уравнении $k = Ae^{-E_{\text{ист}}/RT}$, равный $2,81 \cdot 10^{12}$ л/моль·сек, практически совпадает с числом двойных соударений $Z_0 = 1,59 \cdot 10^{12}$, вычисленным по формуле для газовой фазы:

$$Z_0 = \frac{N_0}{1000} (r_1 + r_2)^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2},$$

где $r_{\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ОН}} = 3,12 \text{ \AA}$, а r_2 — радиус арилметилкатиона принят равным $r_{\text{ФК}} = 4,43 \text{ \AA}$ (радиусы вычислялись из средних молярных объемов).

Полученное количественное соответствие между величинами A и Z_0 в случае реакции между двумя многоатомными молекулами как будто противоречит теории абсолютных скоростей реакций (8). Видимо, как это не парадоксально, в реакциях гидридного перехода (так же как и в ряде других реакций в растворах (9)) при образовании линейного активированного комплекса следует принимать во внимание только реакционные центры арилметилкатиона и спирта

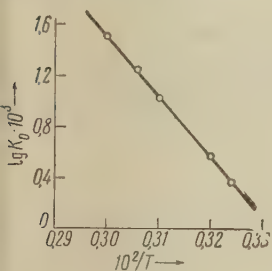


рис. 3. Температурная зависимость истинной константы гидридного перехода

с учетом как внутренних степеней свободы многоатомных молекул, так и взаимодействия их с растворителем.

По данным табл. 2 были вычислены теплота и энергия протонизации изопропилового спирта: $\Delta H = 9800 \pm 700$ кал/моль и $\Delta S = +16,8 \pm 0,15$ кал/моль·град, откуда изменение свободной энергии в реакции $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ОН} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ОН}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ при 298°K равно $\Delta F = 4800$ кал/моль.

Интересно, что соответствующие величины для метилового спирта, вычисленные нами по данным (10), равны: $\Delta H = 4600$ кал/моль, $\Delta S = 12,5$

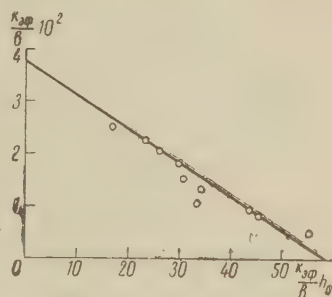
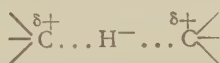


рис. 2. Графическое определение истинной константы скорости и pK_B изопропилового спирта при 40° и $C_{\text{сп}} = 0,1$ моль/л



и $\Delta F = 880$ кал/моль при 298°K . Положительное изменение энтропии реакции в обоих случаях близко, однако, судя по величине ΔF , метиловый спирт более основан. Рост энтропии, видимо, следует отнести за счет того, что при протонизации происходит превращение меньшего иона H_3O^+ в больший ион *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_2^+$ с одновременным уменьшением упорядоченности молекул растворителя, расположенных в сольватной оболочке иона.

Таблица 2
Температурная зависимость k_0 и $K_{\text{РОН}}$

| | 35°C | 40°C | 50°C | 54°C | 60°C |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $k_0 \cdot 10^3$, л/моль·сек | 4,02 | 6,25 | 18,20 | 29,40 | 53,90 |
| $K_{\text{РОН}} \cdot 10^3$, л/моль | 0,574 | 0,65 | 1,008 | 1,41 | 1,78 |
| pK_B^* | -3,24 | -3,19 | -3,00 | -2,85 | -2,75 |

* $K_B = 1/K_{\text{РОН}}$ — константа основности спирта,
 $pK_B = -\lg K_B$

растворителя или анионов, присутствующих в растворе (11). Появление арилметилкатиона ведет к еще большему упорядочению частиц в растворе, и, таким образом, к падению энтропии системы.

На основании расчетов получаем

$$k_0 = 2,81 \cdot 10^{12} e^{-21000/RT}, \quad K_{\text{РОН}} = 4,68 \cdot 10^3 e^{-9800/RT}, \\ K_{\text{АГСОН}} = 1,05 \cdot 10^{-4} e^{-3280/RT}.$$

Используя эти величины, можно записать выражение для эффективной константы скорости в численном виде

$$k_{\text{эф}} = 2,81 \cdot 10^{12} e^{-21000/RT} \left[\frac{1,05 \cdot 10^{-4} e^{-3280/RT} c_0}{1 + 1,05 \cdot 10^{-4} e^{-3280/RT} c_0} \right] \cdot \left[\frac{1}{1 + 4,68 \cdot 10^3 e^{-9800/RT} h_0} \right].$$

Выражение (9) позволяет количественно объяснить изменение E_a с изменением концентрации серной кислоты. В предельных случаях, когда концентрация кислоты мала и $K_{\text{АГСОН}} c_0 \ll 1$ и $K_{\text{РОН}} h_0 \ll 1$, выражение для $k_{\text{эф}}$ будет иметь вид

$$k_{\text{эф}} = 2,81 \cdot 10^{12} e^{-21000/RT} \cdot 1,05 \cdot 10^{-4} e^{-3280/RT} c_0,$$

т. е. $E_{\text{эф}} = 21\,000 + 3280 = 24\,280$ кал/моль; если же концентрация кислот достаточно велика и $K_{\text{АГСОН}} c_0 \gg 1$, $K_{\text{РОН}} h_0 \gg 1$, то выражение для $k_{\text{эф}}$ будет иметь вид

$$k_{\text{эф}} = 2,81 \cdot 10^{12} e^{-21000/RT} \cdot 2,13 \cdot 10^{-4} e^{9800/RT} \frac{1}{h_0},$$

т. е. $E_{\text{эф}} = 21\,000 - 9800 = 11\,200$ кал/моль.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
24 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Stewart, Canad. J. Chem., 35, 766 (1957). ² P. D. Bartlett, I. D. M. Collum, Am. Chem. Soc., 78, 1441 (1956). ³ J. Roček, J. Krupička, Collection, 23, 2068 (1958). ⁴ J. Krupička, J. Kadlec, Collection, 24, 178 (1959). ⁵ А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ЖНХ, 1, 506 (1956). ⁶ N. C. Deo, J. J. Jaguzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., 77, 3044 (1955). ⁷ С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, ДАН, 130, 826 (1960). ⁸ С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948. ⁹ E. A. Moelwin-Hughes, The kinetics of Reactions in Solution, Oxford, 1947, p. 76. ¹⁰ H. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., 61, 254 (1939). ¹¹ С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Н. М. Чирков, ДАН, 132, 1152 (1960).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Х. БРЕГЕР, Ю. С. РЯБУХИН и Ф. А. МАХЛИС

**ОБ ЭФФЕКТИВНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКОВ
 γ -ИЗЛУЧЕНИЯ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ АППАРАТАХ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 29 VII 1960)

1. Применение тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерных реакторов в качестве источников γ -излучения в радиационно-химических аппаратах⁽²⁾ представляет собой одну из важнейших ближайших возможностей использования колоссальных активностей — отходов атомной промышленности и энергетики в народном хозяйстве⁽³⁾. В связи с необходимостью создания в таких аппаратах больших мощностей поглощенных доз ($10^2 \div$

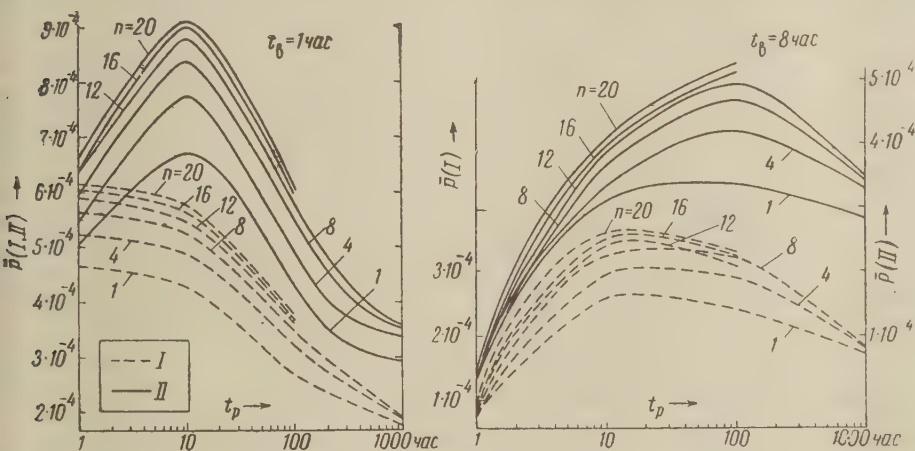


рис. 1. Средняя удельная мощность γ -излучения \bar{P} (в долях от мощности реактора), выделяющаяся в радиационной установке, для $t_b = 1$ час и $t_b = 8$ час. I — $t_y/t_p = 4$; II — $t_y/t_p = 1$

10^3 рад/сек и более⁽⁴⁾), а также для уменьшения потерь γ -излучения естественно стремление использовать как можно более «свежие» ТВЭЛ. Однако интенсивность γ -излучения смеси осколков деления и «свежих» ТВЭЛ в особенности уменьшается сравнительно быстро⁽⁵⁻⁸⁾.

Ввиду этого расчет эффективности различных вариантов использования ТВЭЛ в радиационно-химических аппаратах не может быть выполнен на основании имеющихся в литературе⁽⁵⁻⁹⁾ данных по мгновенной интенсивности γ - (или $\beta + \gamma$ -) излучения смеси осколков. Для таких расчетов необходимо знать среднюю удельную мощность γ -излучения, выделяемую в аппарате за все время K работы блока реактор — радиационно-химическая установка (РУ):

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^n E_i^y / K = \bar{P}(t_p, t_y, t_b, n). \quad (1)$$

где $\sum_{i=1}^n E_i^y$ — энергия γ -излучения осколков, выделяемая в аппарате

(установке) в течение работы ТВЭЛ в i -м цикле; t_p и t_y — время работы ТВЭЛ соответственно в реакторе и в установке за один цикл; $t_b = t_{py} + t_{yp}$; t_{py} и t_{yp} — время, расходуемое на перенос ТВЭЛ соответственно из реактора в установку и обратно; n — число циклов (см. ниже).

Целесообразно ввести еще один параметр — коэффициент «выноса» энергии γ -излучения осколков в установку

$$\eta_\gamma = \sum_{i=1}^n E_i^y / \sum_{i=1}^n E_i^b = \eta_\gamma(t_p, t_y, t_b, n), \quad (2)$$

где E_i^b — энергия γ -излучения осколков, выделяемая во всем блоке РУ в i -м цикле.

В ⁽¹⁰⁾ было показано, что при циркуляции неполностью выгоревших ТВЭЛ в блоке РУ величина \bar{P} может быть увеличена в несколько раз по сравнению с однократным использованием выгоревших ТВЭЛ и что максимальное значение \bar{P} обеспечивается при $t_y = t_p$. Однако реальные случаи, когда по конструктивным, технологическим или экономическим соображениям может оказаться целесообразным режим с $t_y > t_p$. В этом случае расчет по уравнению (6) работы ⁽¹⁰⁶⁾ становится менее удобным для практических целей.

Представление о возможностях использования γ -излучения ТВЭЛ при различных режимах их работы необходимо также и для расчетов экономической эффективности применения различных источников излучений, более обоснованных с научно-технической точки зрения, чем оценки, сделанные в ^(11, 12).

В данной работе были получены графические и аналитические выражения функций (1) и (2).

II. Используя уравнение (6) из ⁽¹⁰⁶⁾ и приняв $t_{yp} = t_{py}$, получим

$$\bar{P} = 7,88 f P' / [n(\theta + 1) - \varphi] t_p^{0,2} \text{ МэВ/сек.вт}, \quad (3)$$

где $f = 3,1 \cdot 10^{10}$ — число делений в секунду на ватт тепловой мощности реактора; $P' = \sum_{a=1}^n \{a[b(\theta + 1) + \theta - \varphi]^{0,8} + a[b(\theta + 1) + \varphi + 1]^{0,8} + a[b(\theta + 1) + \varphi]^{0,8} + a[b(\theta + 1) + (\theta + 1) - \varphi]^{0,8}\}$; $n = a + b$, $\theta = (t_y + t_b)/t_p$; $\varphi = t_b/2t_p$.

Расчет значений \bar{P} по (3) показал, что для $n = 1 \div 20$; $\theta = 1 \div 10$; $\varphi = 0,0035 \div 0,0833$ уравнение (3) можно аппроксимировать функцией

$$\bar{P} / P_0 = 4,08 C n^\alpha / n(\theta + 1) t_p^{0,2}, \quad (4)$$

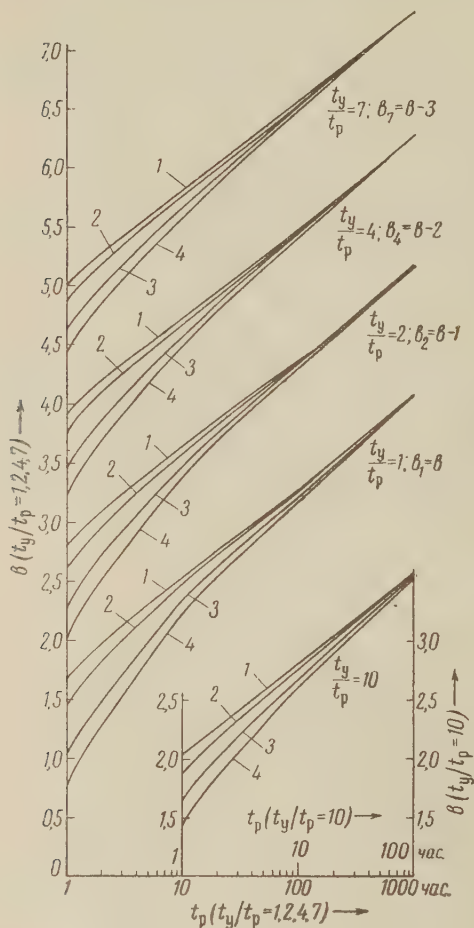


Рис. 2. Величина b в функции от t_p , t_y/t_p и t_b (b_j — значение b при $t_y/t_p = j$). 1 — $t_b = 0 \div 20$ мин.; 2 — $t_b = 1$ час; 3 — $t_b = 4$ часа; 4 — $t_b = 8$ час.

емпирические коэффициенты $C = 0,040 / (0,170 + \varphi) + 0,25 \lg \theta$; $\alpha = 1,14 - 0,009 \theta / 10^{0,0244 \theta}$.

Опубликованные недавно данные ⁽⁸⁾ позволяют расширить предел применимости результатов расчетов до 10^8 сек. Значения ΣE_i^Y и ΣE_i^6 в уравнениях (1) и (2) были вычислены путем графического интегрирования кривых ⁽⁸⁾. Анализ полученных данных показал, что для $t_p = 1 \div 1000$ час., $t_y/t_p = 1 \div 10$, $n = 1 \div 20$ и $t_b = 0 \div 8$ час. функция (1) может быть аппроксимирована уравнением (см. рис. 1)

$$\bar{P} / P_0 = 10^b n^r / 6,24 [n(t_p + t_y + t_b) - 0,5 t_b], \quad (5)$$

где b и r определяются по рис. 2 и 3. Для $n > 20$ с точностью, достаточной для практических целей, можно пользоваться формулой

$$\bar{P} / P_0 = 10^b [1/4 (n - 20) (10^{1,204r} - 10^{1,08r}) + 20^r] / 6,24 K (\text{сек.}). \quad (5a)$$

При этом расхождение с расчетом по данным ⁽⁸⁾ достигает 10% при $n \leq 100$ и 20% при $n \leq 500$.

Функция (2) аппроксимируется выражениями

$$\eta_Y = 10^{b-1} n^r / [nA + 1/3 (4n - 1) B \cdot 6^{\lg t_p}] \quad \text{при } n < 4; \quad (6)$$

$$\eta_Y = 10^{b-1} n^r / \{nA + [5B + (n - 4)C] \cdot 6^{\lg t_p}\} \quad \text{при } n > 4, \quad (7)$$

где A, B, C определяются из рис. 3. Расчет по (5) приводит к несколько большим значениям, чем по (4), что соответствует указанному авторами ⁽⁸⁾ расхождению между данными ⁽⁸⁾ и формулой Вей и Вигнера.

III. Рассмотрим влияние отдельных факторов на эффективность использования γ -излучения ТВЭЛов.

Влияние t_b . В табл. 1 приведены усредненные данные расчета для $n \leq 500$; $1 \leq t_p \leq 1000$ час.; $1 \leq t_y/t_p \leq 10$; $0 \leq t_b \leq 8$ час.), показывающие, что при прочих равных условиях целесообразно стремиться к $t_b/t_p < 0,1$.

Влияние t_y/t_p . При $t_y/t_p > 1$ не только увеличивается время использования каждого ТВЭЛа, но может быть увеличено и число комплектов ТВЭЛов. В этом случае можно использовать некоторую дополнительную мощность γ -излучения и получить дополнительное количество продукции, хотя и при меньшей средней мощности на каждый ТВЭЛ.

Такой режим, очевидно, связан с дополнительными капитальными затратами; с другой стороны, при этом обеспечивается непрерывное использование реактора и оборудования. В табл. 2 показано изменение \bar{P} и η_Y в зависимости от t_b/t_p при различных значениях $j = t_y/t_p$ и $n \leq 500$ по сравнению со значениями при $j = 1$ для $m = 1$.

В табл. 3, составленной на основе табл. 2, показано изменение суммарной средней мощности γ -излучения ($\bar{P}_{\text{общ.}} = m \bar{P}_j$ при $m = j$) и η_Y при $t_b/t_p \leq 0,1$ *.

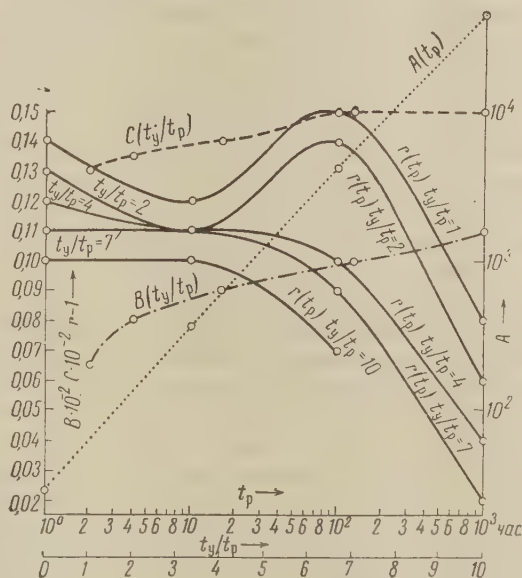


Рис. 3. Эмпирические коэффициенты $A(t_p)$, $B(t_y/t_p)$, $C(t_y/t_p)$, $r(t_p)$

Такой режим, очевидно, связан с дополнительными капитальными затратами; с другой стороны, при этом обеспечивается непрерывное использование реактора и оборудования. В табл. 2 показано изменение \bar{P} и η_Y в зависимости от t_b/t_p при различных значениях $j = t_y/t_p$ и $n \leq 500$ по сравнению со значениями при $j = 1$ для $m = 1$.

В табл. 3, составленной на основе табл. 2, показано изменение суммарной средней мощности γ -излучения ($\bar{P}_{\text{общ.}} = m \bar{P}_j$ при $m = j$) и η_Y при $t_b/t_p \leq 0,1$ *.

* Оценка для $t_b/t_p \simeq 1$ дает аналогичный ход изменения $\bar{P}(t_y/t_p)$ и $\eta_Y(t_y/t_p)$.

| Т а б л и ц а 1 | | | | |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| t_B/t_P | $\sim 0,01$ | $\sim 0,1$ | ~ 1 | ~ 10 |
| $\bar{P}/P (t_B=0)$ | $0,95 \div 1,0$ | $0,8 \div 0,95$ | $0,3 \div 0,7$ | $0,02 \div 0,2$ |
| $\eta_{\gamma}/\eta_{\gamma} (t_B=0)$ | $\sim 0,9$ | $\sim 0,8$ | $\sim 0,4$ | $\sim 0,1$ |

| Т а б л и ц а 2* | | | | |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| t_B/t_P | 0 | 0,01 | 0,1 | 1 |
| \bar{P}_2/\bar{P}_1 | $0,83 \div 0,91$ | $0,86 \div 0,88$ | $0,87 \div 0,88$ | $1,05 \div 1,11$ |
| \bar{P}_4/\bar{P}_1 | $0,59 \div 0,71$ | $0,61 \div 0,67$ | 0,67 | $0,91 \div 0,95$ |
| \bar{P}_{10}/\bar{P}_1 | $0,3 \div 0,38$ | $0,31 \div 0,38$ | $0,31 \div 0,36$ | $0,56 \div 0,59$ |
| $\eta_{\gamma_2}/\eta_{\gamma_1}$ | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,45 |
| $\eta_{\gamma_4}/\eta_{\gamma_1}$ | 1,6 | 1,6 | 1,55 | 1,9 |
| $\eta_{\gamma_{10}}/\eta_{\gamma_1}$ | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 2,3 |

* Здесь \bar{P}_j и η_{γ_j} — значения \bar{P} и η_{γ} при $j=t_y/t_p$.

Из табл. 3 видно, что целесообразно остановиться на $t_y/t_p = 4$, так как при дальнейшем увеличении этого отношения прирост $\bar{P}_{\text{общ}}$ становится незначительным.

| Т а б л и ц а 3 | | | | |
|---------------------------------------|---|------|------|-----|
| $j=t_y/t_p$ | 1 | 2 | 4 | 10 |
| $\bar{P}_{\text{общ}}/\bar{P}_1$ | 1 | 1,75 | 2,6 | 3,3 |
| $\bar{\eta}_{\gamma}/\eta_{\gamma_1}$ | 1 | 1,3 | 1,55 | 1,7 |

Влияние t_p . При $t_B/t_p \leq 0,1$ \bar{P} антибатна t_p , а при $t_B/t_p > 0,1$ \bar{P} зависит от соотношения всех факторов сложным образом, требующим исследования в каждом отдельном случае. В табл. 4 для

примера приведены значения \bar{P} и η_{γ} как функции t_p при $t_B = 1$ час и некоторых фиксированных значениях остальных величин.

Таким образом, в выбранной нами ранее области значений t_p , t_y/t_p ; t_B/t_p следует стремиться к возможно меньшим значениям t_p .

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы при расчете любых радиационных установок с применением в качестве источника γ -излучения ТВЭЛов ядерных реакторов, работающих на тепловых нейтронах.

Пользуясь случаем, выражаем благодарность М. Г. Ефимову за ценное обсуждение данной работы и С. И. Берестецкой за помощь в оформлении графического материала.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Московский институт химического машиностроения

Поступило
11 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Х. Брегер, Хим. пром., № 6, 12 (1959). ² Б. И. Вайнштейн, А. Х. Брегер, Н. П. Сыркус, Хим. пром., № 7, 6 (1959). ³ И. В. Курча-
тов, XX съезд КПСС, Стенографический отчет, 1, 1956, стр. 595. ⁴ А. Х. Брегер,
Пробл. физ. химии, в. 1, 71 (1958). ⁵ J. Motteff, U. S. Atomic Energy Commission,
AEX-176, 1955. ⁶ E. A. Crouch, Atomic Energy Research Establishment,
с/м 324, Harwell, 1957. ⁷ Н. Гусев, В. Машкович, Г. Обвинцев,
Гамма-излучение радиоактивных изотопов и продуктов деления, М., 1958. ⁸ J. F. Reg-
kin, R. W. King, Nucl. Sci. and Eng., 3, № 6, 726 (1958). ⁹ Т. Роквелл, За-
щита ядерных реакторов, ИЛ, 1958, рис. 242 и 243. ¹⁰ Ю. С. Рябухин, А. Х. Бре-
гер, Атомная энергия, а) 5, № 5, 533 (1953); б) 7, № 2, 129 (1959). ¹¹ J. K. Puig,
Application of Large Radiation Sources in Industry and Especially to Chemical Processes Con-
ference, Warsaw, 8—12 IX 1959, № 41. ¹² M. Michaelis, ibid., № 71.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. Д. ПЯТИКОП

К ИССЛЕДОВАНИЮ ХРОМИТА В НАГРЕВАТЕЛЬНОМ МИКРОСКОПЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 VII 1960)

Изучению изменения хромшпинелида при нагревании в последнее время было посвящено ряд работ (¹⁻⁴), в которых, вопреки ранее существовавшему мнению об инертности хромшпинелида при обжиге, показано, что хромшпинелид легко и при сравнительно низких температурах претерпевает весьма существенные изменения. Эти изменения, как установлено химическим путем (¹), начинаются при 320° и заключаются в окислении FeO хромшпинелида до Fe_2O_3 . После нагревания при 1200° обнаруженные под микроскопом непрозрачные выделения в зернах хромшпинелида были отнесены (²) к R_2O_3 -фазе, что затем было подтверждено рентгенографическим методом на образцах хромитовой руды после нагрева при 1450° (³). В дальнейшем было установлено (⁵), что образование твердого раствора $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ в виде самостоятельной R_2O_3 -фазы происходит и при более низких (1000°) температурах, а выделения игольчатых образований гематита наблюдались в хромшпинелиде, нагретом уже при 530° (^{4,5}).

В работе Гончарова и Прокофьевой (⁶), исследовавших изменение хромшпинелида после нагревания при 1400—1700°, игольчатые выделения, появляющиеся в зернах хромшпинелида, рассматриваются как вторичная R_2O_3 -фаза, образовавшаяся в результате окисления хромшпинелида при охлаждении. В этой же работе авторами высказано сомнение в отношении возможности появления гематита при окислении хромшпинелида. Однако это сомнение, по нашему мнению, неосновательно, поскольку исследование изменений в хромшпинелиде при температурах ниже 700° ими не проводилось.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию кемпирсайской хромитовой руды с помощью сконструированной автором установки высокотемпературного микроскопа, позволяющей проводить исследование полированных шлифов хромитовой руды в отраженном свете непосредственно при подъеме температуры и в процессе выдержки, до 1100°, в атмосфере воздуха. Исследованию подверглись полированные шлифы массивной среднезернистой кемпирсайской хромитовой руды из рудника «Объединенный». Результаты этих исследований коротко заключаются в следующем.

В неокисленной разности кемпирсайской хромитовой руды первые признаки окисления хромшпинелида наблюдались под микроскопом при 300° после 5-часовой выдержки, т. е. при температуре более низкой, чем было установлено ранее химическим путем (¹). При этом на полированной поверхности зерен хромшпинелида наблюдалось образование белых полос (рис. 1, А). Полосы эти первоначально развиваются вдоль наиболее тонких трещинок в зернах хромшпинелида и представляют собой тончайшие окисленные пленки без видимых структурных элементов их строения. В отраженном поляризованном свете эти полосы обладают, в отличие от хромшпинелида, резко выраженной анизотропией.

В полированных шлифах хромитовой руды, подвергшихся нагреванию в течение 7 час. при 400° , под микроскопом уже видно, что белые полосы в зернах хромшпинелида состоят из густой сетки тончайших ($<1 \mu$) белых игольчатых образований длиной от 2 до 5 μ , принадлежащих гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

При 500° в процессе окисления хромшпинелида на полированной поверхности зерен последнего наряду с характерными игольчатыми образованиями Fe_2O_3 появляются мельчайшие (до 2 μ) точечные образования, обладающие резко выраженной анизотропией, внутренними рефлексами светло-зеленого цвета и более высокой отражательной способностью, чем у игольчатых выделений гематита. Различие в форме, отражательной способности и наличие светло-зеленых внутренних рефлексов указывают на то, что мы имеем дело с другой, отличной от Fe_2O_3 , обособленной минеральной фазой, отнесенной нами к Cr_2O_3 . Особенно резкое проявление двух минеральных фаз Fe_2O_3 и Cr_2O_3 наблюдается в полированных шлифах, подвергшихся нагреву при 600° и выше (рис. 1, Б).

В полированных шлифах, нагретых выше 600° , количество точечных выделений Cr_2O_3 возрастает, а количество игольчатых выделений Fe_2O_3 уменьшается. Начиная с 800° в светло-зеленоватых выделениях Cr_2O_3 начинают появляться элементы желтоватых и буроватых (1000°) внутренних рефлексов, что, по-видимому, указывает на начало образования твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, а возможно частично и Al_2O_3 (R_2O_3 -фаза). При 1000° игольчатые анизотропные образования Fe_2O_3 исчезают. Вместо них появляются изотропные точечные образования, относящиеся к магнетиту (Fe_3O_4). Образование магнетита происходит за счет диссоциации Fe_2O_3 , температура которой существенно понижается в присутствии шпинельной фазы, в данном случае хромшпинелида. Начало диссоциации выделений Fe_2O_3 в хромшпинелиде в интервале температур $1000\text{--}1200^\circ$ было установлено также и рентгенографическим методом исследования (7).

На полированной поверхности зерен хромшпинелида, подвергшихся нагреванию при 1100° , наблюдаются две резко обособленные минеральные фазы:

а) точечные, с резко выраженным эффектом анизотропии, выделения R_2O_3 фазы (существенно преобладают);

б) крупные (до 30 μ) идиоморфные (рис. 1, В) изотропные кристаллы магнетита. Последние, очевидно, содержат в виде изоморфной примеси небольшое количество Cr_2O_3 , и поэтому их можно отнести к ферроферрихромиту — $\text{FeO}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

Образующиеся на полированной поверхности зерен хромшпинелида кристаллы магнетита в большинстве случаев имеют прекрасно выраженные грани октаэдра (рис. 1, В). Последние ориентированы параллельно полированной поверхности шлифа. Значительно реже встречаются кристаллы, в которых развиваются грани шестиугольной формы (рис. 1, Г). Наличие их обусловлено, по-видимому, действием посторонних примесей, и в частности Cr_2O_3 , адсорбированных на растущих гранях кристалла (8–11). Известно, например (12), что под влиянием примеси некоторые из равновесных граней кристалла могут исчезать, а другие грани, которых на чистом кристалле нет (неравновесные грани), могут появляться на равновесной форме.

Таким образом, в результате проведенной работы впервые удалось непосредственно под микроскопом наблюдать процессы окисления хромшпинелида, начало которых для неокисленных руд Кемпирсайского месторождения было замечено уже при 300° .

В процессе окисления хромшпинелида при 500° наряду с выделением игольчатых образований $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается, параллельно с ним, выделение Cr_2O_3 . При температуре около 800° происходит начало образования твердых растворов между $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Cr_2O_3 , т. е. образование так называемой R_2O_3 -фазы.

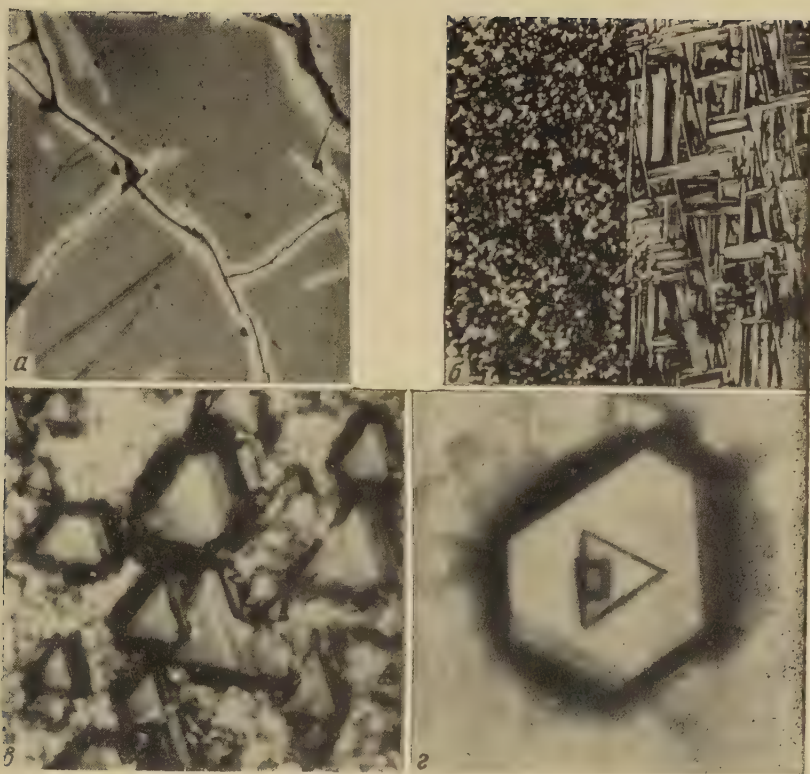
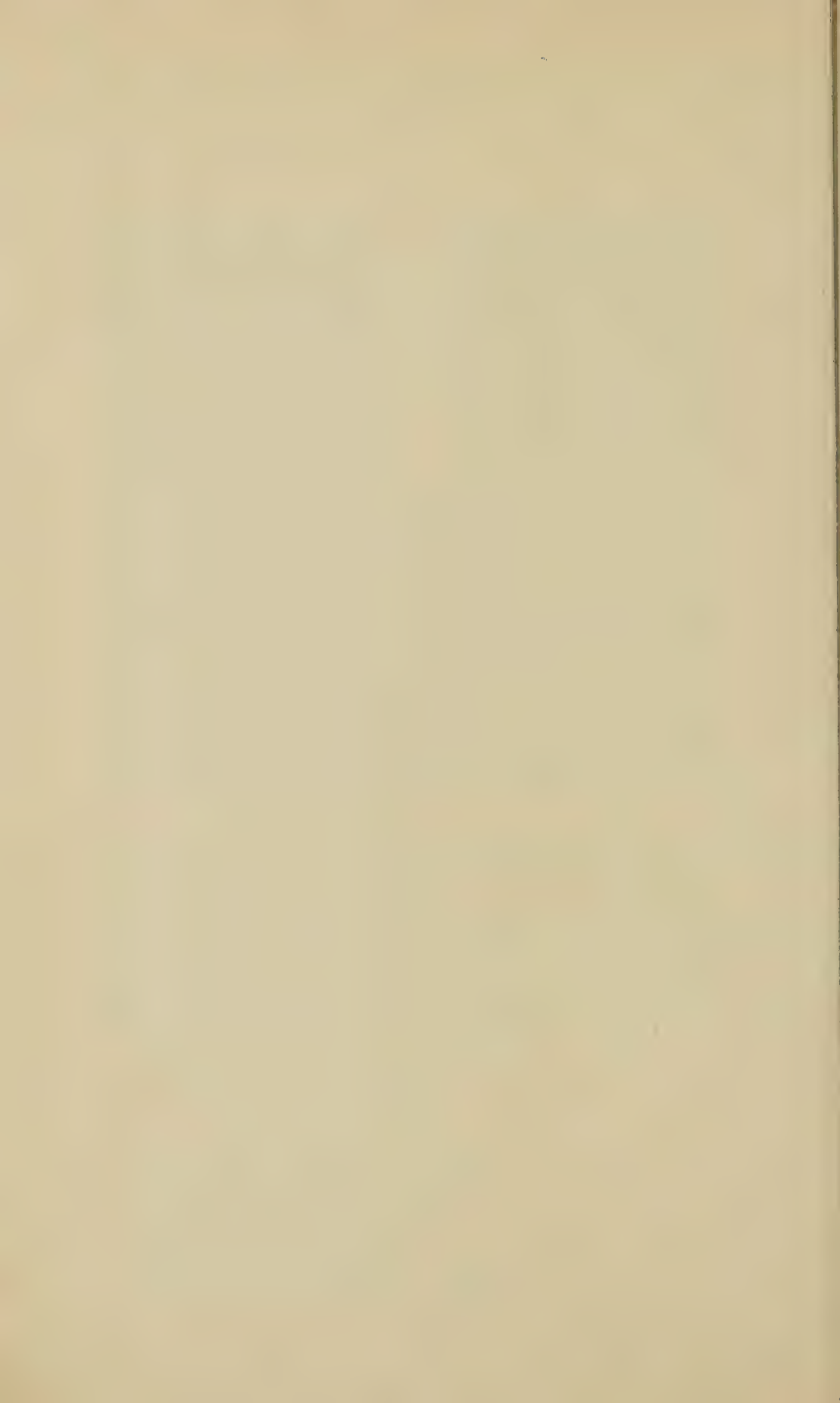


Рис. 1. Полированные шлифы кемпирсайской хромитовой руды после на-
 гретия. А — при 300° в течение 5 час. Белые полосы вдоль трещин —
 тончайшие пленки из субмикроскопических выделений гематита. Свет отра-
 женный, поляризованный, николи скрещены, $100\times$. Б — при 700° в течение
 2 час. (два поля). Слева — зерно хромшпинелида с белыми точечными выде-
 лениями Cr_2O_3 . Свет отраженный, поляризованный, николи скрещены.
 Справа — зерно хромшпинелида с игольчатыми выделениями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Свет
 отраженный, простой. $500\times$. В — при 1100° в течение 2 час. Идиоморфные
 кристаллы — ферроферрихромит. Белые точечные выделения между кри-
 сталлами ферроферрихромита $\alpha\text{-R}_2\text{O}_3$ -фаза. Свет отраженный, простой.
 $2000\times$. Г — То же, что на рис. В. Кристалл ферроферрихромита. Видны
 этапы развития граней кристалла. Свет отраженный простой. $2500\times$



При 1000° в результате начала диссоциации Fe_2O_3 на полированной поверхности зерен хромшпинелида среди основной массы R_2O_3 -фазы наблюдается образование идиоморфных кристаллов магнетита (ферроферрихромита).

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоров

Поступило
15 VII 1960]

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Копориску, F. Ceasar, Ber. Deutsch. keram. Ges., 20, Н. 8, 367 (1939).
² G. R. Rigby, G. H. B. Lovell, A. T. Green, Iron and Steel Inst., Spec. Rep.,
№ 32, 43 (1946). ³ J. R. Rait, Iron and Steel Inst., Spec. Rep., № 32, 175 (1946).
⁴ Л. И. Карякин, П. Д. Пятикоп, ДАН, 102, № 3, 601 (1955). ⁵ Л. И. Карякин, П. Д. Пятикоп, Б. Я. Сухаревский, ДАН, 109, № 5, 1009 (1956).
⁶ В. В. Гончаров, Е. Н. Прокофьева, ДАН, 124, № 3, 638 (1959).
⁷ А. С. Френкель, К. М. Шмуклер, Б. Я. Сухаревский, Н. В. Гулько, С. Т. Балюк, Сборн. научн. тр. Укр. научно-иссл. инст. огнеупоров, в. 3, Харьков, 1960. ⁸ В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, М., 1953.
⁹ Г. Б. Бакли, Рост кристаллов, ИЛГ, 1954. ¹⁰ Н. Н. Шефталъ, Сборн. Рост кристаллов, Изд. АН СССР, 1957. ¹¹ Е. Н. Славнова, Сборн. Рост кристаллов, Изд. АН СССР, 1957. ¹² Г. М. Близнаков, Кристаллография, 4, в. 2, 150 (1959).

В. И. БАРАНОВ и Л. М. ЯТАЙКИН
НОВАЯ НАХОДКА ВЕРХНЕОЛИГОЦЕНОВОЙ ФЛОРЫ
В ЗАПАДНОМ КАЗАХСТАНЕ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 26 VIII 1960)

Материалом для данной работы послужила коллекция отпечатков листьев ископаемых растений, присланная на кафедру систематики растений Казанского государственного университета геологом Кустанайской поисково-съемочной экспедиции А. И. Варавка. Эта коллекция была собрана в обнажении в южной части Кустанайской области, в 3 км от р. Базильбек и в 130 км к северо-западу от г. Тургай. Здесь на дневную поверхность выходит чаграйская свита, относящаяся к верхнему олигоцену (⁷⁻⁸) или нижнему миоцену (²). Она представлена кварцевыми песчаниками на железистом цементе и содержит отпечатки листьев. Всего найдено 25 отпечатков, относящихся к 10 видам и 7 семействам: *Populus balsamoides* Goerr. (3 отпечатка), *Myrica* sp. (2 отпечатка), *Pterocarya castaneifolia* (Goerr.) Schlecht. (1 отпечаток), *Betula prisca* Ett. (1 отпечаток), *Betula subpubescens* Goerr. (1 отпечаток), *Carpinus grandis* Heer (7 отпечатков), *Fagus antipovii* Heer (7 отпечатков), *Quercus alexejevii* Pojark. (1 отпечаток), *Ulmus carpinioides* Goerr. (1 отпечаток), *Cercidiphyllum crenatum* (Ung.) Brown. (1 отпечаток).

Все перечисленные виды являются характерными представителями листопадной тургайской флоры. Одни из них хорошо представлены в олигоцене Казахстана (*Populus balsamoides*, *Pterocarya castaneifolia*, *Carpinus grandis*, *Fagus antipovii*, *Ulmus carpinioides*), но другие до сего времени были известны для олигоцена Казахстана только из Ашутаса (*Betula subpubescens*, *Quercus alexejevii*, *Cercidiphyllum crenatum*). Последнее обстоятельство позволяет сблизить нашу флору с флорой Ашутаса, хотя, конечно, последняя во много раз богаче. Однако широкая представленность в нашей флоре *Carpinus grandis*, который отсутствует во флоре Ашутаса, образует то отличие ее от последней, которое характерно для всех западно-казахстанских флор. Что же касается других казахстанских флор чаграйской свиты, то вновь найденная флора имеет много общего с ними, за исключением упомянутых «ашутасских» элементов (^{3,4}). Таким образом, наша флора, обладая ясно выраженными западно-казахстанскими чертами, имеет и некоторое сходство с флорой Ашутаса. Во всяком случае не приходится говорить о какой-то исключительности последней, если не считать ее исключительного богатства, зависящего, несомненно, от благоприятных условий фоссилизации.

По стратиграфическому положению наша флора входит в состав так называемого «аквитанского» комплекса В. С. Корниловой, который характеризуется исчезновением таких хвойных, как *Taxodium*, *Suquoia*, *Meta-sequoia*, *Cedrus*, *Tsuga*, и наиболее теплолюбивых широколиственных (*Cercidiphyllum*, *Liquidambar*, *Platanus*) и, наоборот, максимальным развитием менее теплолюбивых широколиственных (тополя, вязы, буки, лещина, клены и др.) (⁴). Действительно, в нашей флоре нет ни хвойных, ни ликвидамбара, ни платана, но имеется *Cercidiphyllum*, и это маленькое об-

тоятельство заставляет усомниться в исчезновении всех более теплолюбивых элементов в верхнем олигоцене Казахстана. Непонятно также и исчезновение тсуги в это время, если учесть, что она, например, существовала в верхнем плиocene Камы, в условиях гораздо более холодного климата и господства хвойно-таежных лесов (¹).

Изученная нами флора отражает широколиственный буково-грабовый лес с примесью дуба, берез, лапины, церцидифиллума. На берегах водоема, где происходила фосс依лизация, находились заросли тополя, вяза, восковика. Основная лесная формация того времени — буково-грабовый лес, — по-видимому, напоминала современные широколиственные летне-зеленые леса Японии с их буком, лапиной, церцидифиллумом, грабом, дубом. Конечно, эта аналогия далеко не полна, но кое-что для восстановления климатических условий она может дать.

Широколиственные летне-зеленые леса Японии растут сейчас в условиях влажного и теплоумеренного климата (средняя температура июля 20—24°, января 0—4°; годовое количество осадков 1000 мм и более). Вероятно, такой же климат существовал и в верхнем олигоцене в Западном Казахстане. Наши выводы о климате подтверждаются и выводами А. Н. Криштофовича, который для Ашутаса принимает среднюю годовую температуру 20°, влажное лето и возможные небольшие морозы зимой (⁶).

Что касается возраста вновь найденной флоры и вообще чаграйской флоры, то, по-видимому, он является верхнеолигоценовым, а не нижнемиоценовым, ибо, во-первых, наша флора имеет полное сходство с другими олигоценовыми флорами Казахстана, и, во-вторых, нижнемиоценовая флора Кушука из Кустанайской обл., изученная В. С. Корниловой (⁵), отличается присутствием таких обычных для олигоцена Казахстана форм, как *Carpinus grandis*, *Fagus antipovii*, и, наоборот, присутствием дзельквы, узколистных дубов и др. То же следует сказать и о миоценовых флорах Западной Сибири, где также нет *Carpinus grandis* и *Fagus antipovii*, но есть, например, *Alangium*, которого нет в Казахстане.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
25 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Баранов, Этапы развития флоры и растительности в третичном периоде на территории СССР, 1959. ² Е. П. Бойцова, Е. А. Мазина, Б. М. Михайлов, Н. К. Овечкин, Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 5 (1955). ³ В. А. Вахрамеев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1949). ⁴ В. С. Корнилова, Изв. АН КазССР, сер. биол., в. 9 (1955). ⁵ В. С. Корнилова, Нижнемиоценовая флора Кушука, 1960. ⁶ А. Н. Криштофович, И. В. Палибин, К. К. Шапаренко др., Олигоценовая флора горы Ашутас в Казахстане, Палеоботаника, в. 1, 1956. А. Н. Формозова, Бюлл. МОИП, нов. сер., 54, отд. геол., 24, в. 4 (1949). А. Л. Яншин, МОИП, Матер. к позн. геол. строения СССР, 15 (19) (1953).

В. И. БУДАНОВ, А. М. МЕСХИ, В. Н. ВОЛКОВ и С. П. КИРИЛЛОВ

ОБ ЭПОХАХ ГРАНИТОИДНОГО МАГМАТИЗМА ПАМИРА И ДАРВАЗА

 (Представлено академиком Д. В. Наливкиным 24 VI 1960)

Как показали многочисленные исследования отечественных и зарубежных геологов, эпохами гранитоидного магматизма ознаменовываются важные рубежи в развитии подвижных поясов. Отсюда вытекает необходимость изучения гранитоидного магматизма для получения ясных представлений об истории конкретных подвижных поясов.

Нами предпринята попытка проанализировать положение гранитоидных интрузий в процессе геологического развития Памира. Относительно характера магматизма вообще, и гранитоидного — в частности, на территории Памира первые представления были получены в результате работ Д. В. Наливкина, В. А. Николаева, А. П. Марковского и других геологов Таджикско-Памирской экспедиции. Наиболее полно эти материалы изложены в работе В. А. Николаева ⁽¹⁾. Далее, существенные новые данные были получены Н. К. Морозенко, Б. П. Бархатовым (1956 г.), В. А. Масленниковым (1955 г.), Н. А. Хоревым, М. Х. Хамидовым ⁽⁶⁾. Последняя по времени схема магматизма Памира дана Н. К. Морозенко в XXIV томе Геологии СССР (1959 г.).

Как будет видно из дальнейшего изложения, наша схема, полученная в результате работ большого коллектива геологов Памирской экспедиции в течение 1956—1960 гг., принципиально отличается от всех предыдущих схем, хотя и включает некоторые их элементы.

Памир является частью одного из наиболее подвижных поясов Земли — Средиземноморского. На Памире находят свое продолжение геологические структуры Кунь-Луня и Каракорума. В Кунь-Луне цикл активного развития, выразившийся в накоплении мощных толщ геосинклинальных осадков и в образовании мощных тел гранитов, протекал в палеозое, в Каракоруме — в мезозое. Продолжение этих разновозрастных сооружений на Памире и обусловило зональность последнего ⁽⁵⁾.

Структурно-фациальным и тектоническим районированием Памира в разное время занимались Д. В. Наливкин, В. А. Николаев, А. П. Марковский, О. С. Вялов, И. Е. Губин, Б. П. Бархатов, Н. К. Морозенко, М. М. Кухтиков. Принципы, положенные этими исследователями в основу районирования, зачастую резко отличались, и получение более или менее однозначных результатов свидетельствует о том, что на Памире объективно существует по крайней мере четыре зоны (с севера на юг): 1) зона Заалайского хребта, 2) зона Северного Памира, 3) зона Центрального Памира, 4) зона Юго-Западного Памира. Юго-Восточный Памир временами выделялся в качестве самостоятельной зоны, в других работах рассматривался в составе Центрального Памира.

По Б. П. Бархатову ⁽⁴⁾, 1-я зона характеризуется развитием мезокайнозойских отложений послегеосинклинального этапа развития депрессионного типа и разделяет системы сложных складчатых поднятий Алая-Гиссара и Памиро-Дарваза. 2-я зона сложена в основном палеозойскими геосинклинальными отложениями и соответствует зоне Кунь-Луня. 3-я зона

Таблица 1

| Возраст | Зоны Памира и региональные структурные элементы второго порядка | Массивы | Форма и размеры массивов и их положение в структурах высоких порядков | Отношение к тектоническим движениям | Петрографический состав | Контактные породы | Жильные производные | Эндогенная металлогения |
|--------------------------------|--|---|---|---|---|--|--|--------------------------|
| С _g —Р _g | Ц. Памир, Ванч-Язгулемская подзона (антиклинорий) и Бартанг-Тайымасская подзона (синклинорий) | Кумачдаринский, Ванчско-Гумасский, Джамакский, Кударинский, Верхнеязгулемский, массивы Язгулемского комплекса | Пластовые тела, трещинные плутоны, асимметричные штоки площадью от 15 до 200 км² в ядрах и крыльях синклинальных складок, зачастую с жестким контролем разрывными нарушениями | Преимущественно послескладчатые, одновременные с глыбовыми подвижками | Гранитоиды пяти фаз: габбро, диориты, кварцевые диориты, монцитодиориты, разнообразные граниты, в том числе рапакиви, граносиениты. | Роговики, окварцованные, хлоритизированные, альбитизированные, микроклинизированные, скарнированные породы | Граниты, пегматиты, аплиты, кварцевые жилы, альбититы, порфиры, порфириты, микрогаббро, лампрофиры | Cu, Fe, Mo, W, U, TR, Be |
| J ₃ —С _g | Ц. и Ю.-З. Памир; преимущественно межформационные участки (обрамление депрессии Памира, стык зон Ц. и Ю. Памира, имеющие характер крупнейших разрывных нарушений); периферические зоны срединного массива Ю.-З. Памира | Памиро - Шугнанский, Яшилкульский, Хиджисский, Шатпутский | Пластовые тела, периклинал-плутоны и батолитические массы неопределенной формы площадью от 120 до 2040 км² в ядрах и крыльях антиклинальных складок с контролем разрывными нарушениями. | Одновременные со складчатостью и глыбовыми перемещениями | Кислые гранитоиды, преимущественно биотитовые и двуслюдинистые граниты | Инъекционно-метасоматические мигматиты и скарны | Аплиты и пегматиты | Be, B, Li, TR, U, Th |
| | | Хуфский, Уртабужский, Баджударинский, Бапгумбезский, Раумидский, Базардаринско-Элисуфский | Асимметричные штокообразные тела площадью от 80 до 140 км² в крупных разрывных структурах и сопряжениях таких структур | Одновременные с глыбовыми перемещениями | Порфировидные, микроклиновые и гранодиориты | Инъекционные мигматиты | Аплиты, пегматиты, кварцевые жилы, грейзены, лампрофиры | Mo, W, Sn |
| | | Джизевский, Дебастинский | Зоны 80 × 2 км и 25 × 1 км с интенсивным полевошпатово-кварцевым метасоматозом в разрывных структурах | Одновременные с глыбовыми перемещениями. | Анатектиты: порфиروبластические гранито-гнейсы, темные и очковые мигматиты | — | — | Mo |
| | | Южно-Дебастинский, Лянгарский, Пшартский, Койтезекский, Звордаринский, Аличурский, Акбердышский, Ванханский | Пластовые тела и батолитические массы площадью от 60 до 660 км² в ядрах синклинальных складок и разрывных нарушениях | Одновременные со складчатостью и глыбовыми перемещениями. | Умеренно-кислые гранитоиды: диориты, кварцевые диориты, кварцевые монцититы, адамеллиты, гранодиориты, плагиограниты | Инъекционные мигматиты и скарны | Микродиориты, диабазы граниты, лампрофиры, гранитпорфиры, порфириты | Fe, Zn, P, Ag |
| P ₂ —T | С. Памир; Калайхумб-Каракульская подзона и особенно входящий в ее состав Каракульский синклинал; Дарваз-Сарыкольская подзона и особенно входящий в ее состав Сарыкольский антиклинал | Караджилгинский, Уртабужский, Южно-Каракульский, Восточно-Каракульский, Ак-Джилгинский, Федченко | Штокообразные и трещинные плутоны, батолиты, этмолиты, гарполиты площадью от 100 до 840 км² в ядрах и крыльях антиклинальных и синклинальных складок, зачастую с жестким контролем разрывными нарушениями | Позднескладчатые | Гранитоиды четырех фаз: диориты, кварцевые диориты, монцититы, гранодиориты, разнообразные граниты | Инъекционные мигматиты и гнейсы, реже роговики и биотитизированные породы | Аплиты, граниты, пегматиты, кварцевые жилы, кварцевые порфиры, реже альбититы | Fe, Cu |
| C ₃ | С. Памир; Калайхумб - Каракульская подзона и особенно входящий в ее состав Сауксайский антиклинал | Обихумбоуский, Сугранский, Мазарский | Антиклинальные плутоны площадью от 100 до 500 км² в ядрах антиклинальных складок | Одновременные со складчатостью | Диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, плагиограниты, граниты, письменные граниты | Разнообразные скарны | Граниты, гранитпорфиры; гранодиориты, кварцевые диориты, аплиты, пегматиты, фельзиты | Fe, Au, Pb, Zn, Cu, Ag |
| Pz ₁ | С. Памир; Курговатский антиклинал | Курговатский, Мазарского, ледника Гармо | Антиклинал-плутоны площадью от 7 до 50 км² в ядрах антиклинальных складок | Послескладчатый процесс метасоматических преобразований | Метасоматические гранитоиды: гранито-гнейсы, гранодиоритогнейсы, плагиограниты | Окварцованные и фельдшпатизированные породы | Аплиты, пегматиты, кварцевые жилы | Mo, Pb, Zn, Ag, Cu |
| РСм | Ю.-З. Памир (повсеместно в пределах всех свит метаморфической серии) | Многочисленные мелкие тела в бассейнах р. Тюльпар, Шегембет, Шахдара, Баш-Гумбез и др. | Пластовые и линзовидные тела, будиная-плутоны, мелкие антиклинал-плутоны | Доскладчатые и одновременные со складчатостью | Анатектиты: плагиомигматиты, биотитовые и роговообманковые очковые гнейсы, микроклиновые мигматиты, кварцолиты | — | — | — |

более неоднородна, включает отложения от ордовика до третичных и соответствует зоне Каракорума. 4-я зона представляет собой срединный массив, сложенный метаморфическими породами, большая часть которых относится к докембрию.

Нами в пределах Памира выделены следующие группы гранитоидов: а) докембрийские ультраметагенные, б) нижнепалеозойские, в) среднекарбоновые, г) верхнепермские — триасовые, д) верхнеюрские — нижнемеловые, е) верхнемеловые — палеогеновые (см. табл. 1).

Группа гранитоидов а) тесно связана с метаморфической серией Юго-Западного Памира, представляя собой ряд продуктов ультраметаморфизма от нормальных гнейсов через плагиомигматиты и собственно мигматиты микроклином до кварцолитов. Этот ряд соответствует проявлению натрового, а затем калиевого и кварцевого метасоматоза. Длительная полемика по вопросу о возрасте метаморфической серии (В. А. Николаев, Д. В. Навинкин, Н. А. Хорев, В. А. Маслеников, В. П. Булин) еще не закончилась.

Для одного из представителей группы б) Курговатского массива В. Н. Волковым⁽³⁾ установлено метасоматическое происхождение. В отложениях нижнего карбона Ю. А. Сорокиным найдена галька гранитоидов, напоминающих Курговатские. Однако позже признаки гранитизации обнаружены и в отложениях карбона, что указывает на возможность более молодого, скорее всего верхнепалеозойского возраста массива.

Группа в) выделена на основании прорывания гранитоидами Обихумбу-ского массива отложений нижнего карбона включительно по намюрский ярус и приуроченности к перерыву в осадконакоплении, имеющему характер фазы складчатости. В последнее время Н. Г. Власов и Ю. А. Сорокин, читая разрез от карбона до верхней перми непрерывным, склоняются к выводу о верхнепалеозойском возрасте этих гранитоидов.

Группа г) выделена на основании прорывания отложений перми, приуроченности к верхнепалеозойской — нижнемезозойской фазе складчатости и по находке гранитов в конгломератах нерасчлененного мезозоя (Кара-Джилга) нижнего мела (Кызыл-Джиик).

Древнейшие в группе д) умеренно-кислые гранитоиды прорывают в бассейне р. Бейк отложения верхней юры. Верхняя возрастная граница определена на основании находок В. И. Дроновым микроклиновых гранитов в конгломератах мелового палеогенового возраста. Развитие этой группы гранитоидов совпадает с нижнемеловой (каракорумской) фазой складчатости.

Только один из массивов группы е) непосредственно прорывает отложения мела (Кумачдаринский). Остальные коррелируются с ним по петрографическим, геологическим, структурным, металлогеническим и некоторым другим признакам, в частности по цифрам абсолютного возраста. Учтены также положения массивов в жестких глыбах поднятий, обрамляющих мезо-кайнозойскую Бартаг-Танымасскую геосинклинальную подзону, и штокообразная или трещинная форма плутонов (Джамакский и Ванчско-Гумасский массивы).

Систематизация нового фактического материала и литературных данных позволила сделать следующие выводы.

1. Ультраметаморфизм на Юго-Западном Памире проходил без образования крупных плутонов. Локализованный в пределах срединного массива Памиро-Шугнанский плутон имеет мезозойский возраст⁽²⁾.

2. Условность выделения нижнепалеозойских гранитоидов видна также из того, что они представляют собой изолированные образования, без предшествующих основных и средних пород, что весьма нехарактерно для магматических циклов любого возраста на Памире.

3. Внедрение среднекарбоновых гранитоидов на Северном Памире, видимо, не приостановило геосинклинального развития, так как область была снова вовлечена в погружение с накоплением карбонатных и вулканогенно-осадочных пород. Отсюда вытекает также и неопределенность возраста гранитоидов, которые могут оказаться принадлежащими к верхнепалеозой-

скому — нижнемезозойскому циклу, с которым связана инверсия в зоне.

4. В мезозое в Центральном Памире происходило непрерывное осадконакопление, сменившееся в нижнемеловое время инверсией и внедрением огромных масс гранитоидов. В движение был вовлечен и срединный массив Юго-Западного Памира, особенно периферическая его часть, подвергшаяся дроблению, которое сопровождалось интенсивной гранитизацией и внедрением интрузий.

5. Для Бартанг-Танымасской подзоны характерно продолжение геосинклинального развития и в верхнем мелу — палеогене, сменившегося инверсией и внедрением гранитоидов. Интрузии были в основном после-складчатые и поэтому внедрялись избирательно, в пределах жестких глыб, сопровождаясь интенсивными явлениями ассимиляции и гибридизма. Для них установлен жесткий контроль разрывными нарушениями.

6. Сравнивая объем гранитоидного материала, внедрившегося в разные эпохи, находим, что основная масса гранитоидов внедрилась в нижнем мелу, сопровождая замыкание Памирской части Тетиса. Внедрение верхнепалеозойских — нижнемезозойских гранитоидов сопровождало замыкание палеозойской геосинклинали Северного Памира и носило менее мощный характер. Наконец, меловые — палеогеновые гранитоиды внедрялись в связи с замыканием остаточной геосинклинали в зоне Центрального Памира и поэтому объем их является сравнительно небольшим.

Управление геологии и охраны недр
при Совете Министров ТаджССР

Поступило
22 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Бархатов, Уч. зап. Ленингр. ун-в., сер. геол. наук, в. 10, № 268 (1959). ² В. И. Буданов, А. М. Месхи, А. И. Проскурко, И. М. Державец, Зап. Тадж. отд. Всесоюзн. мин. общ., в. 1 (1959). ³ В. Н. Волков, Докл. АН ТаджССР, 2, № 2 (1959). ⁴ В. А. Николаев, Очерк магматической геологии Памира и Дарваза, Научн. итоги Тадж.-Пам. экспед., 1936. ⁵ В. М. Синицын, Центральная Азия, М, 1959. ⁶ М. Х. Хамидов, Докл. АН ТаджССР, № 16 (1956).

И. Д. ГОФШТЕЙН

КАРТА НЕОТЕКТОНИКИ ВЕРХНЕГО ПРИДНЕСТРОВЬЯ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 22^а VIII 1960)

Как известно, превращение Карпатской геосинклинали в складчатую страну началось на рубеже палеогена и неогена. На карте неотектоники (рис. 1) в виде фона (только штрихами) показаны области проявления движений земной коры в миоцене и созданная ими структура ⁽¹⁾. Это сделано для того, чтобы подчеркнуть унаследованность неотектоники от более ранних тектонических движений. Собственно неотектонику (сплошные линии на карте) мы начинаем с последней фазы карпатской складчатости. Пределы возможного ее проявления — средний сармат — верхний плиоцен. В завершающей фазе особенно характерно развитие надвигов большой плиты. Лишь после этого водная сеть приобрела свой нынешний облик. Крупнейшие тектонические нарушения — надвиг Карпат на предгорье и менее мощный надвиг внутренней зоны Предкарпатского краевого прогиба на его внешнюю зону не нарушают древней поверхности выравнивания, образованной Приднестром и его карпатскими притоками. Тектонические движения последнего периода уступают по масштабу движениям, происшедшим до зарождения современной водной сети, и проявились главным образом в вертикальных колебаниях.

В Карпатах Бескиды и Горганы рассматриваются нами как два самостоятельных неотектонических района. Границей между ними принята река Стрый. В Бескидах мы различаем две древние поверхности выравнивания — верхнетортонскую и нижнеплиоценовую, непосредственно связанные с Бескидским и Подбескидским (Суббескидским) денудационными уровнями Польских Карпат ^(2, 3). В Горганах, по нашему мнению, денудация еще не достигла крайних пределов, когда произошла плиоценовая складчатость. Последняя не проявилась в Польских Карпатах; этим, по-видимому, следует объяснить то, что Бескидская денудационная поверхность хорошо сохранилась в Польских Карпатах (то крупные чешуи Скибовой зоны Карпат, образованные последней фазой складчатости, в направлении на северо-запад постепенно переходят в Польских Карпатах) в нормальные антиклинальные складки ⁽⁴⁾.

На карте в Предкарпатье показаны реликты древних поверхностей выравнивания, расположенные на двух уровнях. Уровень Красной относится к самому концу плиоцена (сопоставляется нами с 7-й террасой Днестра), уровень Лоевой ⁽⁴⁾ — эоплейстоценовый. Эоплейстоценовая поверхность выравнивания занимает междуречья притоков Днестра. К северо-западу от Стрыя она поднята до 70 м относительной высоты, к юго-востоку — до 0 м. Таким образом, тектоническая линия, наметившаяся в Карпатах вдоль Стрыя, продолжается в Предкарпатье, где разрывные нарушения на этой линии доказаны геофизическими исследованиями и бурением ⁽⁶⁾. Стрыйская тектоническая линия, по-видимому, разграничивает два блока земной коры; юго-восточный блок отличается большим размахом восходящих движений.

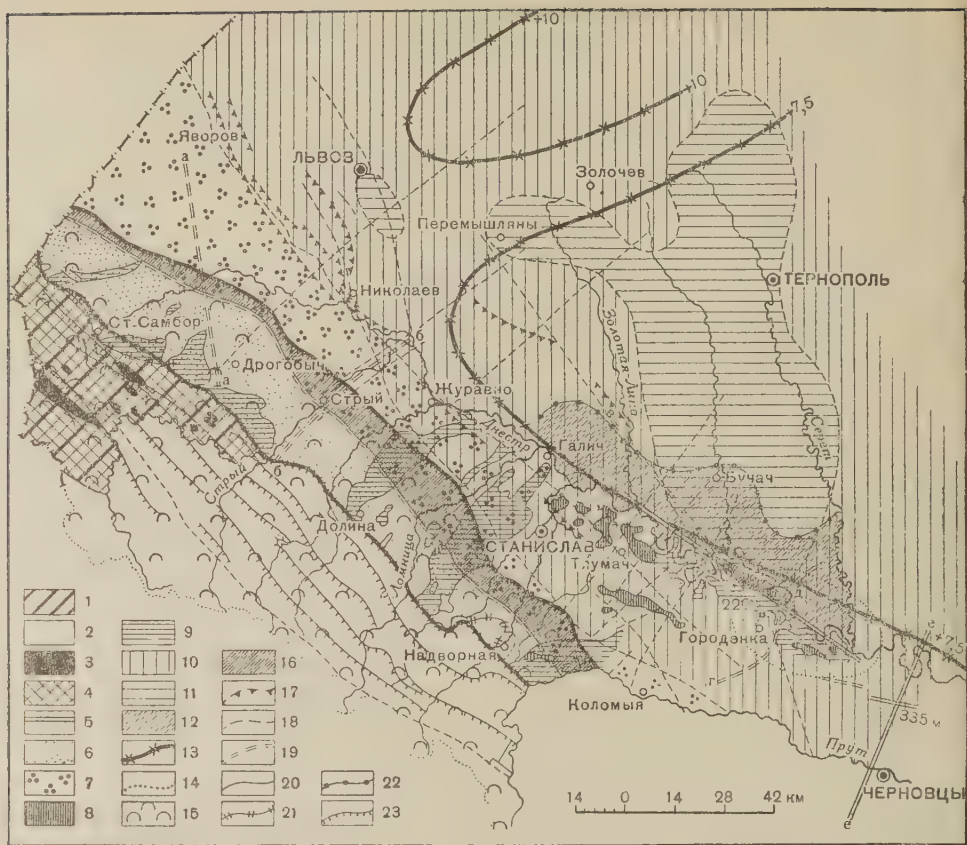


Рис. 1. Карта неотектоники Верхнего Приднепровья. Движения земной коры начиная с неогена. 1. Колебательные движения. (П — суммарная амплитуда поднятия; О — суммарная амплитуда опускания)

Карпаты — области прерывистых восходящих движений. Неотектонические районы: 1 — Бескиды, П более 1000 м, 2 — Гораны, П более 1500 м. Древние денудационные поверхности: 3 — Бескидская и 4 — Подбескидская, П (после образования) соответственно 250—400 м и 170—220 м. 5 — локальные поднятия в антропогене (ось и высшая точка).

Предкарпатский краевой прогиб до верхнего миоцена — область прерывистых нисходящих движений, после — область прерывистых восходящих движений. 6 — внутренняя зона прогиба: О в нижнем миоцене до 4600 м, в тороне — нижнем сармате — до 2000 м (западнее Судово-Вишненского сброса (16) до 4500 м); П начиная со среднего сармата более 400 м. 7 — внешняя зона прогиба: О в тороне — нижнем сармате до 2000 м (западнее Судово-Вишненского сброса до 4500 м), начиная со среднего сармата более 400 м. Древние денудационные поверхности: 8 — уровень Красной, П до 80 м (западнее Стрыйского сброса) и до 160 м (восточнее), 9 — уровень Лоевой, П до 70 м (западнее Стрыйского сброса) и до 130 м (восточнее).

Русская платформа — область преобладания восходящих движений. 10 — П с неогена 50—200 м, 11 — П с неогена 300—500 м, 12 — П в антропогене 100—240 м, 13 — линии равной скорости современного поднятия (мм/год), 14 — район, охваченный землетрясением 1903 г.

15 — область проявления фаз складчатости в нижнем миоцене, верхнем тороне и плиоцене. 16 — надвиг внутренней зоны Предкарпатского прогиба на внешнюю в плиоцене, амплитуда до 15 км. Структурные формы. Древнее плиоцене; 17 — флексуры, 18 — разрывные нарушения по геофизическим данным, 19 — то же с геологическим подтверждением, 20 — плиоценовые разрывные нарушения.

Прочие обозначения. 21 — орографический край Карпат, 22 — северная граница распространения карпатской гальки, 23 — фронтальные линии надвигов; разрывные нарушения: а — а — Судово-Вишненское, б — б — Стрыйское, в — в — Камула-Чернелицкое, г — г — Городенковское, д — д — Устечкинское, е — е — Бердо-Цецинское

Особенностью окраины Русской платформы (а также внешней зоны краевого прогиба) является густая сеть глубоких разломов в кристаллическом фундаменте, отражением которых являются флексуры в меловых и неогеновых отложениях (7). Разломы проходят в двух направлениях — параллельном и перпендикулярном простиранию карпатской геосинклинали (8, 9). В некоторых случаях установлена тектоническая активность этих разломов в антропогене (Чернелицкое поднятие, поднятие Бердо-Цецин (10)). В районе Устечкинского грабена на Днестре расположен эпицентр

емлетрясения (до 6 баллов), который генетически связан с зоной разрывных нарушений, установленной геофизиками (¹¹⁻¹³). Обращает также на себя внимание совпадение района максимального поднятия платформы начиная с неогена (¹⁴) с Чернелицким поднятием и с районом больших скоростей временных положительных движений (¹⁵).

Институт геологии полезных ископаемых
Академии наук УССР

Поступило
22 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. С. Вялов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 119 (1953). ² M. Klimaszewski, Prace Inst. geogr. Univ. Jagielonskiego, 18 (1937). ³ М. Климашевич, Природа, 7, 68 (1956). ⁴ Ю. М. Пущаровский, Бюлл. МОИП, отд. геол., (6) (1951). ⁵ H. Teisseyre, Sprawozd. Polsk. Inst. geol., 7, 3 (1933). ⁶ В. И. Антипов, Геологическое строение и нефтегазоносность западн. и южн. областей УССР, Киев, 1959, стр. 61. ⁷ А. Е. Михайлов, Д. П. Найдин, Тр. Московск. геол.-изв. инст., 25 (1950). ⁸ W. Teisseyre, Beitr. z. Paläont. u. Geol. Oest. Ung., Wien, 1903. ⁹ С. И. Субботин, Глубинное строение Советских Карпат, Киев, 1955. ¹⁰ И. Д. Гофштейн, ДАН, 126, № 1 (1959). ¹¹ W. Laska, Mitt. d. Erdbeben-om., Akad. Wissen. Wien, 28, 1905. ¹² В. И. Клущин, Сборн. Проблемы промшл. нефтеносности и газоносности западн. обл. УССР, 3, Киев, 1955, стр. 244. ¹³ И. Д. Гофштейн, Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по изучению четвертичн. периода, 1957. ¹⁴ В. Г. Бондарчук, П. К. Заморий, И. Л. Соколовский, Геол. журн. АН УРСР, 19, 4 (1959). ¹⁵ Ю. А. Мещеряков, И. М. Синягина, Сборн. Вопросы географии, М., 1956. ¹⁶ В. Б. Соллогуб, Сборн. Геологическое строение и нефтегазоносность западн. и южн. областей УССР, Киев, 1959, стр. 48.

Н. П. КОВАЛЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВИДОВОМ СОСТАВЕ БРАХИОПОД
НИЖНЕПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КРЫМА
(БАХЧИСАРАЙСКИЙ РАЙОН) И ЗАКАВКАЗЬЯ
(СУХУМСКИЙ РАЙОН)

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 27 VI 1960)

В настоящей статье публикуются первые данные о брахиоподах палеогена Крыма и Сухумского района Закавказья.

В Бахчисарайском районе известняки, обычно относимые к монтскому ярусу, не содержат брахиопод. Первые находки их приурочены здесь к голубовато-серым мергелям танетского яруса. Брахиоподы встречаются в двух горизонтах: в нижней части яруса, почти в основании его, и в верхней его части, почти на границе с ипрской глиной. Брахиоподы нижнего горизонта переполняют породу. Это крупные теребратулиды трех родов: *Terebratulina caputserpentis* (L.) var. *tauremarginata* Sacco⁽⁴⁾, *Gryphus vitreus* (Gmel.) ssp. *sullucapensis* Kovaleva (in litt.), *Terebratula mangischlakica* Kovaleva (in litt.). В верхнем горизонте обнаружена *Terebratulina woodi* Nyst.

Виды нижнего горизонта впервые были найдены в отложениях танетского яруса на Мангышлаке вместе с *Terebratula bisinuata* Lam., в песках так называемой суллукапинской свиты. *Terebratulina woodi* Nyst. характеризует танетский ярус Бельгии⁽³⁾.

Крымские экземпляры *Gryphus vitreus* (Gmel.) ssp. *sullucapensis* Kovaleva (in litt.) и *Terebratula mangischlakica* Kovaleva (in litt.) по сравнению с мангышлакскими, обладают меньшим фораменом, что является, по-видимому, результатом экологической изменчивости.

Эоценовые отложения Крыма залегают на размытой поверхности танетских и более древних пород.

Ипрский ярус выражен пластичными сизыми и зеленовато-серыми глинами, а в верхней части переслаиванием этих глин с плотными нуммулитовыми известняками ржаво-желтого цвета. Брахиоподы обнаружены в средней части пластичных глин и в известняках.

Брахиоподы в глинах мелкие, с тонкой ломкой раковиной и довольно широким фораменом. Эти особенности наружного строения отражают малоблагоприятные для брахиопод условия жизни на глинистом грунте.

Здесь найдены *Terebratulina striatula* Dav. и *Gryphus* cf. *bajanianus* (Dav.) характерные для нижнего эоцена Мангышлака и Италии⁽²⁾. *Terebratulina striatula* Dav. является типичным видом ипрских глин Англии. В отложениях иного возраста эти виды до сих пор не встречались; по-видимому, их можно принять в качестве руководящих для ипрского яруса.

Известняки верхней части ипрского яруса Бахчисарая содержат довольно крупные и толстостенные раковины *Gryphus kicksii* (Gal.), — вида широко распространенного в эоцене Грузии и Бельгии.

Лютетский ярус представлен в Бахчисарайском районе лишь нижней частью, так называемой «белой свитой». Это очень плотные массивные известняки с крупными нуммулитами и *Gryphaea rarilamella*. Брахиоподы встречаются во всех породах свиты от ее подошвы до кровли и представлены преимущественно одним видом — *Hemithyris chethensis* (Popch.). Найдены единичные экземпляры *Terebratula* sp. *Hemithyris chethensis* в Гриве характеризует известняки среднего эоцена (¹).

В Сухумском районе, как и в Крыму, брахиоподы были обнаружены в палеоцене и эоцене, до лютетского яруса включительно.

У выхода р. Гумисты на равнину в голубовато-серых известняках брекчьевого сложения, содержащих ежей (*Schizaster*), обнаружены: в нижней части свиты — малочисленные раковины *Gryphus vitreus* (Gmel.) ssp. *sullucapensis* Kovaleva (in litt.), а сверху многочисленные *Gryphus fumanensis* (Menegh.), *Gr. cebeldinsis* Kovaleva (in litt.) и *Terebratulina caput-repentis* (L.) var. *emarginata* Risso.

Рассматриваемые породы относятся предположительно к палеоцену. Найденный комплекс брахиопод подтверждает этот возраст.

В восточной части района, на р. Восточной Гумисте, в сел. Михайловском (б. Шрамы) и в районе сел. Цебельды — Ольгинского, самые нижние породы палеогена представлены светло-серыми и розоватыми известняками типично танетским комплексом пелеципод и без брахиопод. Зато в постепенно сменяющих их вверх по разрезу пиритизированных глауконитовых известняках комковатого сложения, относящихся к нижнему и среднему эоцену, обнаружены: внизу, в слоях с ежами (*Micraster*) — *Gryphus* cf. *japanicus* Dav., сверху в песчаниковых слоях, переслаивающих известняки с остатками крабов из рода *Ranina*, — *Gryphus* sp. n.

В вышележащих достоверно верхнеэоценовых породах, представленных желтовато-белыми листоватыми фораминиферовыми мергелями, найдены раковины *Terebratula* sp.

Как видно из изложенного, в палеогеновых отложениях Бахчисарайского района устанавливаются вполне определенные комплексы брахиопод для каждого яруса.

Наши первые данные о сухумских брахиоподах очень неполны и не позволяют пока делать выводы относительно их роли при стратификации палеогеновых отложений этого района.

Для того чтобы дать некоторое общее представление о роли брахиопод в стратиграфии палеогена южных районов СССР, необходимо произвести сравнение с палеогеновыми брахиоподами Мангышлака; последние также впервые изучались автором.

Стратиграфический анализ изученных брахиопод Крыма, Закавказья и Мангышлака позволяет сделать следующие заключения:

1. Как в танетское, так и в ипрское время Крым, Кавказ и Мангышлак характеризуются, в сущности, общим комплексом плеченогих, за исключением некоторых представителей, мигрировавших сюда из Англо-Бельгийского бассейна; такое исключение представляют: *Terebratula bisinuata* Lam. в палеоцене Мангышлака, *Terebratulina woodi* Nyst. в палеоцене Крыма и *Gryphus kicksii* (Gal.) в эоцене Крыма.

2. Каждый из изученных видов приурочен в данных районах к определенному стратиграфическому уровню.

3. Стратиграфическое значение некоторых видов можно считать установленным. *Terebratula bisinuata* Lam. и *Terebratulina woodi* Nyst. являются руководящими для танетского яруса, *Gryphus bajanianus* (Dav.) и *Terebratulina striatula* Dav. характерны для ипрского яруса, *Terebratulina arisiensis* Dav., встречаемая в лютетском ярусе Мангышлака, — типичный вид лютетского яруса как для Парижского бассейна, так и для всей Средиземноморской провинции.

4. Выделяется ряд видов (*Terebratula mangischlakica* Kovaleva, in litt., *Gryphus vitreus* (Gmel.) ssp. *sullucapensis* Kovaleva (in litt.), *Gryphus*

fumanensis (Menegh.) и др.), стратиграфическое положение которых в нижнем палеогене Крымско-Кавказско-Мангышлакской полосы является совершенно определенным, но требует дальнейшего изучения в других районах СССР и Западной Европы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
20 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Поппадзе, Вестн. Гос. музея Грузии им. акад. С. Н. Джанашина, 14-А, 1949. ² T. Davidson, Geol. Mag., 7, 359, 399, 460, London (1870). ³ T. Davidson, Geol. Mag., New Ser., Decade II, 1, № 4, Bruxelles (1874). ⁴ F. Sacco, I Brachiopodi dei Terreni terziarii del Piemonte e della Liguria, Torino, 1902.

А. И. МОСКВИТИН

СООТНОШЕНИЯ НАДПОЙМЕННЫХ ТЕРРАС ВОЛГИ И ДРЕВНИХ ТРАНСГРЕССИЙ КАСПИЯ С ОЛЕДЕНЕНИЯМИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 13 VII 1960)

За неимением места я в настоящей статье не останавливаюсь на истории разработки этого вопроса. За последние годы я изучал плейстоцен Среднего и Нижнего Поволжья в отношении связи террас и трансгрессий с оледенениями и пришел к определенным заключениям, в предварительном виде уже опубликованным⁽⁵⁾.

Выделение и расчленение плейстоцена удобнее всего производить по обнаруживаемым в осадках признакам оледенений и межледниковий, причем следы ледникового климата распространяются далеко за пределы представленных оледенением осадков, в нашем случае — на все Поволжье север Прикаспийской впадины. Установлено, что при каждом оледенении здесь на какое-то, иногда относительно короткое, в других случаях — более продолжительное время устанавливались перигляциальные условия с мерзлыми почвами, жильными льдами, солифлюкцией, усилением элювиальных и других процессов массового перемещения и отложения осадков на склонах, в долинах и даже на водораздельных пространствах, в виде лёсса.

Приток талых вод, а вероятнее — уменьшение испарения, вызывали переполнение замкнутого бассейна Каспия. Море заливало низменность, входило в речные долины, превращая их в лиманы или эстуарии и способствуя аккумуляции аллювия выше по течению рек. Но главная роль в накоплении аллювия оставалась все же за климатом.

В конце оледенений увеличивавшийся сток вод возобновлял эрозионную деятельность Волги, начинавшей врезаться в накопленные массы перигляциального аллювия. Вырисовывались уступы надпойменных террас. Глубление долины продолжалось в межледниковьях, при регрессиях, следовавших за увеличением испарения. Однако развитие дерново-почвенного покрова и растительности препятствовало размыву, сносу и перемещению мелкоземистых грунтов настолько, что все действовавшие при оледенениях процессы практически совершенно замирали. Активным оставался только аллювиальный процесс, но межледниковый аллювий редко сохранялся от переработки при начале следующего оледенения. Межледниковые почвы в это время также сильно разрушались и частично захоронялись под шлейфами и покровами вновь отлагающихся пород.

Таким путем во внеледниковой области создавалась ярусность осадков, вполне соответствующая последовательности серии отложений, накопившейся в ледниковой зоне под действием льдов и талых вод. Однако без непосредственной морфологической увязки, возможной только по путям стока талых вод от границ оледенений, аналогия напластований не могла бы еще служить достоверным доказательством синхронности отложений.

По счастью, долины Волги и ее притоков как раз и служили путями стока талых вод, почему и представили возможность уверенной морфологической увязки ледниковых и внеледниковых отложений по древнеаллювиальным террасам.

Правда, не каждую из четырех имеющихся на Волге надпойменных террас удалось связать с обоих концов — на севере с ледниковыми, а на юге — с морскими отложениями, но основное сделано вполне надежно, что позволяет в недостающем пользоваться аналогиями.

Древнейшая из плейстоценовых — акчагыльская трансгрессия, затопившая все нижнее и среднее Поволжье и Прикамье, имея в основном тектонические причины, в какой-то мере совпала с развитием древнейшего оледенения Русской платформы (окского). Край оледенения у Казани, по видимому, придвигался вплотную к заливу моря, посылая по нему на льдинах (берегового припая) принесенные льдами валуны. По мелководьям и отмелям временно мелевшего, отступавшего и опреснявшегося моря возникали криотурбации и кекуры (следы напора плавучих льдов). Отлагались ленточные глины, очень сходные с хвалынскими шоколадными, фация которых появлялась не раз в осадках более поздних ингрессий моря в долине Волги. Собранные сведения о растительности акчагыла указывают на холодный климат и присутствие лесотундры у г. Балакова.

Низовья Узеней и северная окраина Прикаспийской низменности — побережье следующей, апшеронской трансгрессии, ныне занятое полупустынями, в апшероне было покрыто севернотаяжной растительностью; временами леса уходили, но, видимо, не к северу, а к югу и здесь устанавливался ландшафт полярной пустыни, или «перигляциальных степей». Оледенение севера в апшероне несомненно. К сожалению, пределы распространения этого, известного в крайне схематичном виде, «березинского» оледенения остаются невыясненными, а связывающие ледниковые осадки с морскими следы стока на Волге еще не найдены.

Бакинская трансгрессия развивалась позже, в начале лихвинского межледникового. Она была относительно кратковременной и быстро сменялась межледниковой регрессией. Следов в долине Волги от нее не сохранилось; принимавшаяся за них V надпойменная (или III по старому счету) терраса образована в результате несовершенного выполнения доакчагыльской долины, или же за бакинскую принималась IV, соответствующая максимальному днепровскому оледенению.

Имеющая неодинаковую (от местных тектонических движений) высоту, весьма обширная и выдержанная IV терраса обычно двух-, местами — даже трехъярусна. Нижний ее ярус глубоко врезан в более древние осадки, имеет почти нормальную (для современного аллювия) мощность и состав. Он соответствует «венедскому» горизонту Г. И. Горецкого⁽²⁾, но, судя по пыльцевым анализам Е. Н. Анановой⁽¹⁾, отложен не в межледниковье, а в начале днепровского оледенения, когда в низовьях Камы были «перигляциальные степи» (собственно — холодные пустыни), а у Жигулей и Балаково (по пыльцевым анализам Л. А. Скибы) произрастала темнохвойная тайга. Верхний ярус аллювия IV террасы достигает большой мощности (местами более 100 м), слабо подразделяется на фации, обладает известковистостью осадков и присутствием ясных следов мерзлоты (отмечаемой во всех ясных обнажениях, вплоть до нижнехазарских слоев Прикаспийской впадины), содержит своеобразный комплекс перигляциальных «луговых» моллюсков и пыльцу лесотундрового спектра. В низовьях Волги в этом ярусе заключены следы превращения долины в лиман или эстуарий (ленточные глины, сходные с хвалынскими шоколадными — у Квасниковки, Яблоневки, Иловатки, Белокаменки и т. д.), а иногда и морская нижнехазарская фауна (Калиновая балка, по П. А. Православлеву,⁽⁶⁾). Вверх по Волге этот же верхний ярус IV террасы переходит в приледниковые зандры Марийского Заволжья и у устья Суры включает прослои ледниковых отложений — морены. Соответствие времени формирования этой террасы днепровскому оледенению и нижнехазарской трансгрессии — несомненно.

Третья надпойменная терраса Волги «белоярская», слабо распространенная в Среднем Поволжье и представленная даже вблизи села, давшего ей название, только прибортовым краем, имеющим эрозионное происхождение.

. Белый Яр), в Нижнем Поволжье, как и выше Казани, хорошо развита (Саратова достигает ширины 12—14 км). Полные разрезы слагающих ее осадков неизвестны; скважины вскрыли только верх, максимум 30 м, тогда как мощность аллювия по высоте поверхности и положению подошвы превышает у Балакова 60 м.

Верхний по течению конец ее надежно «привязан» к краю московского леденения — его зандрам в Мещере и по Ветлуге, тогда как по Волге

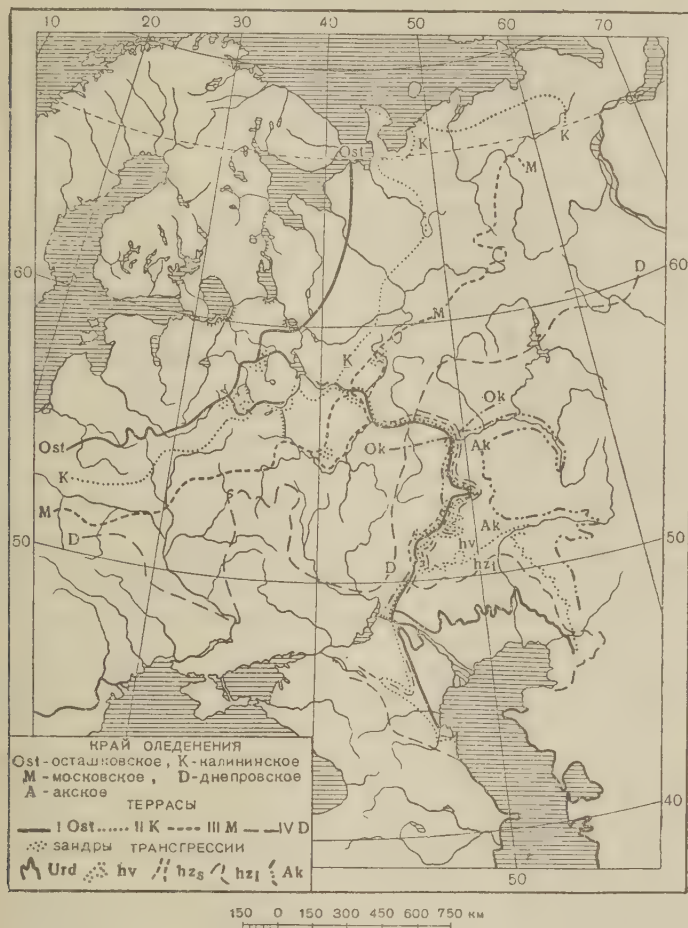


Рис. 1. Схема увязки оледенений с трансгрессиями Каспия

увязка через Кинешемский задр требует уточнения. Лиманная «опресненно-морская» фауна найдена в слагающих ее осадках в низовьях р. М. Каман, где залегает на высоте 25—30 м н. у. м. Отсюда, если не принимать во внимание возможность неотектоники, соответствующая трансгрессия может быть только немного не достигала уровня более поздней — хвалынской.

Прямых указаний на принадлежность этого лимана позднехазарской трансгрессии, оставившей в 150 км восточнее Волги, на р. Аще-Узюк, описанную М. М. Жуковым⁽³⁾, верхнехазарскую морскую фауну, не имеется, а по литологии и другим косвенным соображениям такая увязка весьма вероятна. Сходные с ископаемыми хвалынскими глинами в III террасе встречаются бурением у Квасниковки, Орловки, Колышкина и в других пунктах.

Вторая надпойменная — хвалынская или ставропольская терраса — глубоко врезана в III и IV, развита равномерно по всей Волге от Костромы

до Пролейки, имеет двухъярусное строение с теми же признаками ярусов, что и в IV террасе. Формирование ее закончилось затоплением аллювия вплоть до устья Б. Черемшана и высоты 45—46 м абс. В образовавшемся лимане до высоты +35 м отлагались хвалынские шоколадные глины; в более мелких местах накапливались суглинки, супеси и пески. Верхний конец II террасы сопоставлен с уровнем стока талых вод калининского оледенения, достигавшего Костромы. Хвалынская трансгрессия и формирование всего верхнего яруса II террасы, судя по пыльце и криотурбациям, совершались в ледниковых условиях, может быть только немного менее суровых, чем существовавшие до трансгрессии, когда перемерзшая перигляциальная пустыня с неоттаивавшей с поверхности даже летом мерзлотой достигала Прикаспийской впадины (обильные псевдоморфозы хорошо развитых ледяных клиньев под песками ахтубинского горизонта у Сталинграда и ниже, вплоть до Копановки).

В начале последнего (осташковского) оледенения уровень моря стоял низко. Волга врезалась, отлагая аллювий низа I надпойменной террасы, прослеживаемой до верховий Волго-Ахтубинской долины (г. Ленинск). Происшедшее позже смягчение климата и приток талых вод вызвали последнюю трансгрессию Каспия, носящую название верхнехвалынской; по предложению В. А. Ковды и Н. Н. Лебедева (⁴), трансгрессия переименована в урдинскую. Уровень ее, — может быть только на короткий срок, достиг +8 — +10 м абс. (вместо предполагавшегося 0 м), а лиман по Волге проник вверх по течению на 400—500 км. В его осадках у прист. Быково и ниже появляются прослой шоколадных глин. Несмотря на то, что место устья лимана размыто, а прослеживание I террасы вверх по Волге до границ последнего — осташковского оледенения не сделано с надлежащей тщательностью, сомнений в сопоставлении урдинской трансгрессии с осташковским оледенением не возникает. Однако последующая регрессия началась еще до начала голоцена, в ледниковых условиях, может быть под влиянием отступания края льдов за Балтийский водораздел и возникновения гляцио-обсеквентного стока талых вод.

Графическое резюме изложенного дано на картосхеме рис. 1, на которой показаны контуры оледенений, линиями — соответствующие им террасы и северный край одновременных трансгрессий.

Поступило
12 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Ананова, Пробл. бот., в. 4 (1959). ² Г. И. Горецкий, ДАН, 110, № 5 (1956). ³ М. М. Жуков, Проблемы Западного Казахстана, 2, 1945.
⁴ В. А. Ковда, Н. Н. Лебедев, ДАН, нов. сер. 5, № 1 (1933). ⁵ А. И. Москвитин, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 12 (1958). ⁶ П. А. Православлев, Изв. Варшавск. унив., 1905, 1908.

В. А. ТВЕРДОХЛЕБОВ

О КРУПНОМ ВАЛООБРАЗНОМ ПОДНЯТИИ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ИРКУТСКОГО АМФИТЕАТРА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 26 IV 1960)

Геологическая карта восточной части Иркутского амфитеатра фиксирует моноклинальное погружение нижнепалеозойских пород (Ст — О) от окраин Байкальского нагорья на запад, к центру амфитеатра, осложняемое структурными формами третьего и более высоких порядков, типа непких и ленских складок.

Не вызывает сомнения, однако, что структура глубинных горизонтов осадочного чехла в значительной мере отличается от структуры приповерхностных горизонтов. В частности, работами сотрудников треста Востсибнефтегеология⁽¹⁾ установлено, что многие складчатые структурные формы, артируемые в верхах кембрийских отложений, выполаживаются и исчезают в нижних горизонтах кембрия (в мотской свите алданского яруса и низах усольской свиты ленского яруса). Моноклинал в восточной части амфитеатра, фиксирующаяся в современном эрозионном срезе, с глубиной, по-видимому, распадается на структурные формы второго порядка и, собственно, перестает быть моноклиальной.

В настоящее время считается общепризнанным существование в глубинных горизонтах осадочного чехла и в рельефе поверхности кристаллического фундамента одной из таких структурных форм второго порядка — глубокого Прибайкальского прогиба.

Прибайкальский прогиб впервые был выделен и описан Е. В. Павловским⁽²⁾ в 1948 г. в виде передовой впадины так называемой Баргузинской нижнекембрийской геосинклинали. Это была область аккумуляции «мощных грубых отложений граувакковой толщи», известной под названием шаковской свиты нижнего кембрия. Автор отметил кратковременность существования передового прогиба: в мотское время прогиб уже прекратил свое существование, произошло «выравнивание контрастов» путем погребения рельефа под толщи отложений ленского века нижнего кембрия. Возникла моноклинал, сохранившаяся, в основных чертах, до настоящего времени.

Изучением Прибайкальского передового (краевого) прогиба занимались В. Т. Мордовский, Г. А. Кузнецов, Л. И. Салоп и др.

Однако признание существования глубокого прогиба в Прибайкалье не исключает за собой представление о существовании смежной с ним с запада какой-то положительной структурной формы второго порядка. Действительно, глубина залегания кристаллического фундамента в районе Прибайкальского прогиба, по данным Л. И. Салопа⁽³⁾, составляет 8—10 км. К западу от прогиба, примерно по линии сс. Усть-Кут — Жигалово, глубина залегания кристаллического фундамента, судя по данным Жигаловской опорной скважины, составляет около 3 км; еще западнее, в центральных частях амфитеатра, глубина залегания фундамента ориентировочно определяется в 4—5 км. Таким образом, разрез по линии восток — запад с достаточной долей вероятности свидетельствует о существовании сопряженного с При-

байкальским прогибом с запада крупного поднятия. Существование последнего тем более вероятно, что краевые прогибы часто бывают отделены от собственно платформенных областей валлообразными поднятиями.

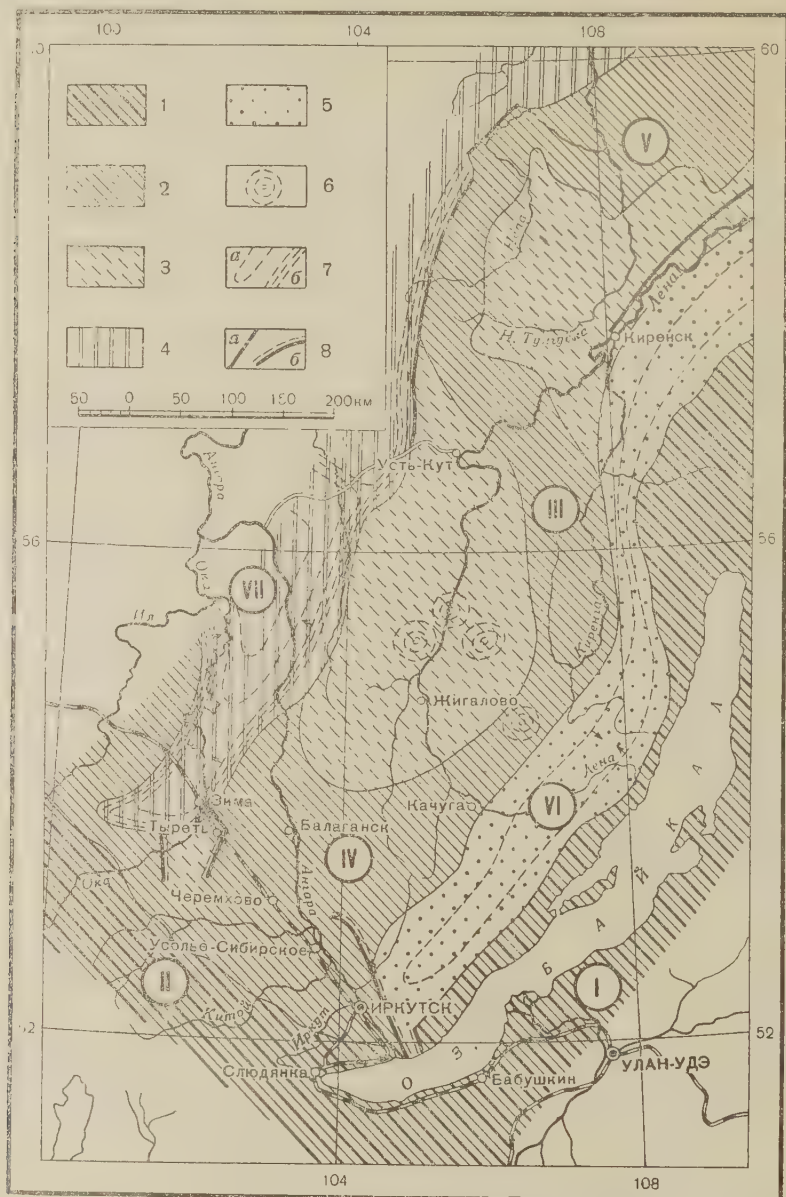


Рис. 1. Схема рельефа поверхности фундамента и глубинных горизонтов осадочного чехла Иркутского амфитеатра. 1 — поднятия краевой антеклизы амфитеатра; 2—5 — участки с различной глубиной залегания кристаллического фундамента: 2 — до 2,5 км; 3 — до 3 км; 4 — до 4—5 км; 5 — до 8 км; 6 — куполообразные складки; 7: а — условные изогипсы рельефа глубинных горизонтов амфитеатра, б — предполагаемые флексурные изгибы; 8 — разломы; а — установленные, б — предполагаемые. I — Байкальское нагорье, II — Саянское нагорье, III — Прибайкальский вал, IV — моноклинал подземного склона Восточного Саяна, V — Пеледуйское поднятие, VI — Прибайкальский прогиб, VII — моноклинал центральных районов амфитеатра

Анализ карт мощностей нижнекембрийских отложений⁽¹⁾ помогает уточнить историю существования Прибайкальского прогиба и сопряженного с ним поднятия. Устанавливается, что мощность синийских отложений

увеличивается в направлении с запада на восток, из района сс. Бохан — Жигалово к районам Западного Прибайкалья, с 200—600 до 2400—2900 м; мощность мотских отложений нижнего кембрия соответственно увеличивается с 500 до 1100—1500 м. Совершенно иное распределение мощностей на этом же участке наблюдается в усольской свите ленского яруса: мощность ее уменьшается с запада на восток с 1100 до 300 м. Приведенные данные свидетельствуют о том, что к началу ленского века нижнекембрийской эпохи Прибайкальский прогиб, существовавший, по крайней мере, на протяжении синийского времени и алданского века, замкнулся. Процессы аккумуляции выровняли рельеф, и в связи с этим в кровле мотских отложений уже не фиксируются ни впадина, ни сопряженное с нею поднятие. Эти данные совпадают с представлениями Л. И. Салопа и Е. В. Павловского о кратковременности существования прогиба, лишь время замыкания прогиба по сравнению с данными Е. В. Павловского передвигается с начала алданского века к его концу.

Относительно неглубокое залегание кристаллического фундамента в районе предполагаемого поднятия приводит к тому, что на данном участке фиксируется более напряженное и детализированное аномальное магнитное поле, чем в смежных с запада и востока районах. Это обстоятельство позволяет определить в общих чертах морфологию описываемой структурной формы, несмотря на то что скважины опорного и глубокого бурения почти не освещают данную территорию.

Описываемая структурная форма второго порядка, которую, по-видимому, можно назвать Прибайкальским валом или валообразным поднятием, на юге сопряжена с моноклиной подземного склона Восточного Саяна (рис. 1). Далее к северу сводовая часть вала, по нашим представлениям, имеет S-образную, изогнутую форму, разделяя два относительно пониженных, уплощенных участка вала.

К западу от Прибайкальского вала располагается сложно построенная моноклинал центральных районов амфитеатра, отделенная от склона поднятия разрывами и флексурными изгибами пород осадочного чехла.

Анализ геофизических данных показывает, что описываемому валообразному поднятию соответствует в кристаллическом фундаменте пояс жестких и, по-видимому, стабильных архейских глыб северо-восточного направления, размещенных в более пластичном протерозойском складчатом поле. Устанавливается, что для районов архейских глыб характерны замыкающиеся в кольца оси магнитных аномалий, свидетельствующие, очевидно, о наличии в структурах фундамента концентрических сооружений типа куполовидной складчатости. Эти же структурные формы сохраняются, по-видимому, и в глубинных горизонтах осадочного чехла, осложняя Прибайкальское валообразное поднятие.

Установление контуров Прибайкальского валообразного поднятия помогает уточнить контуры сопряженного с ним Прибайкальского прогиба.

Восточно-Сибирский геологический институт
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
26 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Геология и нефтегазоносность Восточной Сибири, М., 1959. ² Е. В. Павловский, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, геол. сер., в. 99 (1948). ³ Геологическое строение СССР, 3, Тектоника, М., 1958, стр. 58.

В. Н. ШОЛПО

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОНЫ РАЗВИТИЯ ПОЛНОЙ СКЛАДЧАТОСТИ СЛАНЦЕВОГО ДАГЕСТАНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 2 VI 1960)

В связи с проблемой механизма складкообразования чрезвычайно большой интерес представляет геологическое строение зон развития полной складчатости, занимающих осевые части геосинклинальных областей. В основе решения вопросов механизма складчатых деформаций должно лежать детальное изучение морфологии структур и выяснение взаимоотношений различных морфологических типов складок (^{1,2}).

Автор, работавший в составе Кавказской тектонической экспедиции Института физики Земли АН СССР, составлял структурные профили через всю складчатую область Сланцевого Дагестана, что позволило выявить целый ряд новых, существенно важных морфологических особенностей складок, ускользавших от внимания геологов, занимавшихся съемками различного масштаба и выяснивших лишь основные черты структуры этой сложно дислоцированной области (^{3-6,8}). Полученный в результате полевых работ новый фактический материал по тектонике осевой части складчатой зоны Большого Кавказа дал возможность наметить некоторые закономерности в распространении и взаимосвязи складок различного типа.

Большой Кавказ представляет собой сложно построенный мегантиклинорий, в пределах которого выделяется ряд крупных структурных ступеней. В восточной половине Большого Кавказа установлено несколько таких ступеней первого порядка, за которыми в литературе закрепились, может быть не совсем удачно, названия: область третичных предгорий — крайняя северная ступень, далее к югу — Известняковый Дагестан, Сланцевый Дагестан и флишевый трог южного склона.

Таким образом, Сланцевый Дагестан занимает внутреннюю, центральную, часть восточной половины мегантиклинория Большого Кавказа и является структурной ступенью первого порядка, наиболее высоко приподнятой по отношению к ограничивающим ее зонам: Известняковому Дагестану с севера и флишевому трогу — с юга. В свою очередь Сланцевый Дагестан не является единой однородной зоной, а состоит, как это будет показано дальше, из ряда более дробных структурных зон.

Сложена область Сланцевого Дагестана отложениями среднего и верхнего лейаса. Граница между Сланцевым и Известняковым Дагестаном обычно проводится по крайним южным выходам верхне- и среднеюрских отложений. Как известно, в восточной части Большого Кавказа доальпийский фундамент нигде не выходит на поверхность. Поэтому уровень нижней границы нижнеюрских отложений неизвестен, а бедность фаунистическими остатками делает стратиграфическое расчленение нижне- и среднелейасовых толщ весьма условным. Это обстоятельство вызывает большие трудности в расшифровке истории первого этапа геосинклинального развития этой области в альпийском цикле, а также в выяснении механизма образования складчатых и разрывных деформаций.

Рассмотрим один из профилей, который пересекает вкрест простираения почти всю область Сланцевого Дагестана. Этот профиль проходит от с. Тулизма на юг, вдоль верховьев р. Казикумухское Койсу, через массив г. Дюльты-даг, верховья бассейна р. Самур и ее крупного притока р. Дюльты-чай, и дальше на юг, на водораздел Главного хребта —

р. Динди-даг (восточнее г. Закаталы), и захватывает очень небольшую часть южного склона (рис. 1). Рассматриваемое пересечение освещает наименее изученную предыдущими исследователями часть Сланцевого Дагестана. Нами выделяется ряд участков, отличающихся по морфологии складок: 1) от с. Тулизма до пер. Лаказани, 2) от пер. Лаказани до с. Кусур, 3) от с. Кусур до крупного разлома севернее Баш-Мухах, 4) от этого разлома до водоиздела Главного хребта, 5) южный склон. Выделенные участки представляют собой структурные террасы или ступени второго порядка, поднимающиеся от периферии складчатой области к осевой части.

Самая северная часть Сланцевого Дагестана, граничащая с Известняковым, рассматривается по пересечению, расположенному в 25 км западнее, вдоль р. Кара-Койсу (рис. 1). Здесь, южнее границы Сланцевого и Известнякового Дагестана, протягивается широкая полоса ааленских отложений, падающих к северу и северо-востоку (рис. 2). Эта «ааленская моноклираль» сильно осложнена стулообразными флексурами, которые на перегибах иногда переходят в разрывы. На профиле видно, что структура полос ааленских отложений представляет собой ряд поднимающихся к югу уступов, которые образуют в целом крупную флексуру, разделяющую Сланцевый и Известняковый Дагестан — две структурные ступени первого порядка.

Далее к югу, уже на профиле II—II (рис. 2), на участке от с. Тулизма до пер. Лаказани, мы вступаем в полосу крупных простых складок, сложенных преимущественно песчаниковыми пачками ааленских и ерхнетоарских отложений, общая мощность которых составляет примерно 4—5 км. Необходимо отметить, что зеркало складчатости этого участка образует почти горизонтальную поверхность. Складки имеют ширину примерно около 5 км, и для антиклиналей характерна коробчатая форма — крутые крылья с резкими перегибами к плоским, слабо наклоненным сводам. Крылья складок очень часто осложнены флексурами. В местах резких перегибов от крыла к своду складок, как правило, развиваются разрывы типа надвигов и взбросов, чаще всего быстро гаснущие вверх и вниз по падению. Такие разрывы осложняют с обеих сторон свод антиклиналей в районе с. Кундах; в крупной антиклинальной складке к северу от перевала Лаказани перегиб от свода к южному крылу осложнен сравнительно пологим надвигом; в 2 км к югу от пересечения профилем р. Казикумухское Койсу проходит взброс по крылу антиклиналей. К северу от этого взброса в синклиналином прогибе породы смяты в серию мелких дисгармоничных складок. Полоса такого приазрывного смятия занимает примерно 1 км в поперечном сечении.

Кроме того, в районе с. Хулисма проходит крупный региональный разрыв, имеющий характер сброса. Зона этого разрыва, шириною примерно 5 км, состоит из ряда частных разрывов, между которыми пачки глинистых пород смяты в мелкие сложные складки. Северное крыло по этому сбросу опущено относительно южного с амплитудой примерно 3 км. Но в це-

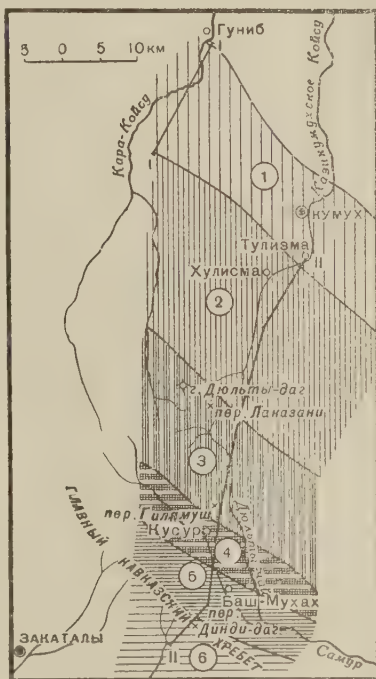


Рис. 1. Схема тектонической зональности центральной части Сланцевого Дагестана. 1 — зона флексур, 2 — зона коробчатых складок, 3 — зона симметричных килевидных складок, 4 — зона сложной интенсивной изоклиальной складчатости, 5 — зона симметричных складок, 6 — зона изоклиальных опрокинутых складок южного склона

лом все эти складчатые и разрывные нарушения не сильно осложняют общую картину простых складок этого участка профиля.

Дальше к югу, от пер. Лаказани примерно до пер. Гилямус — с. Кусур, профиль пересекает следующую структурную зону. Здесь развиты более древние отложения — средний и часть нижнего тоара, в разрезе которых увеличивается количество глинистых сланцев. При том же гипсометрическом уровне рельефа, что и в предыдущем участке, мы попадаем на более высоко поднятую структурную ступень. Характер складчатости здесь

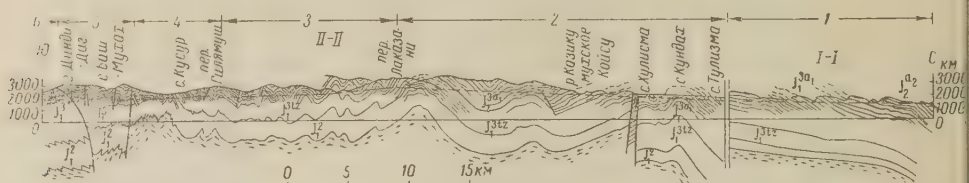


Рис. 2. Профили через центральную часть Сланцевого Дагестана. I — I — профиль вдоль р. Кара-Койсу, II — II — профиль по линии с. Тулизма — Динди-даг.

существенно меняется. Коробчатые формы исчезают, и для этого участка характерны узкие (2—3 км в поперечном сечении) симметричные складки. Очень часто синклинали имеют килевидные замки. В отдельных местах на крыльях развивается мелкая дисгармоничная складчатость, обычно в более глинистых пачках. Иногда такая складчатость приурочена к разрывам — сброс в 2 км к северу от пер. Гилямус.

К югу от с. Кусур на поверхность выходят самые древние из обнажающихся на Восточном Кавказе отложений — нижняя часть тоара и средний лейас, имеющие мощность не менее 2,5—3 км, представленные главным образом глинистыми сланцами. Этот участок соответствует ядру мегантиклинория, и здесь породы подверглись наиболее интенсивной деформации. Они смяты в мелкие, иногда изоклиналильные складки с очень крутыми углами падения крыльев (преимущественно 60—80°). В этой зоне сильно развиты мелкие разрывные нарушения, чаще всего имеющие характер срывов вдоль напластования, к которым приурочены зоны окварцевания и ожелезнения. Повсеместно наблюдаются участки раздавливания и перетиранья пород. Сильный метаморфизм глинистых толщ и интенсивный кливаж, характерные для этой зоны, приводят к тому, что нередко бывает трудно установить напластование. В целом структура представляет собой сильно осложненное ядро крупной антиклинали. Южное крыло этой складки разорвано и опущено по крупному разрыву, и здесь с породами среднего лейаса контактируют ааленские или верхнетюарские отложения.

Участок профиля к югу от этого разрыва и до водораздельной части Главного хребта, шириною 6 км, представляет собой структурную ступень, северный край которой опущен по крутому разрыву, в то время как южный надвинут на юг и приподнят относительно южного склона. Отложения верхнего лейаса смяты в крупную синклиналильную складку, заполняющую весь этот ограниченный разломами блок. Синклинали осложнена мелкой дисгармоничной складчатостью, наиболее сильно развитой в замке складки. Здесь образуется ряд острых килевидных почти изоклиналильных антиклинальных гребешков, опрокинутых к северу. Кроме того, в двух местах синклинали разбита крупными разрывами, имеющими почти вертикальное падение. Эти разрывы состоят из большого количества мелких частных разрывчиков, объединенных в зоны, до 300 м шириною, с сильным перетиранием и дроблением пород. Крылья крупной синклинали деформированы относительно слабо, и там видны участки пологого залегания пластов. Южное, надвинутое на юг крыло имеет непосредственно над самым надвигом, на участке шириною вкрест простираения 1—1,5 км, очень пологое залегание (10—20°). Полого падающий к северу надвиг является, по-видимому,

рупным региональным разрывом, который был отмечен Н. Н. Ростовцевым восточнее и назван им Главным Кавказским надвигом.

Под надвинутым крылом, уже на южном склоне, ааленские отложения мятые в серию сильно сжатых изоклинальных складок, опрокинутых к югу, то является вообще характерным для складчатости южного склона.

Таким образом, по характеру складчатости и интенсивности деформации в рассмотренном пересечении выделяется (с севера на юг) несколько структурных зон, каждая из которых занимает определенную структурную террасу или ступень второго порядка: 1) зона флексур, 2) зона опрокинутых складок, 3) зона симметричных килевидных складок, 4) зона ложной интенсивной изоклинальной складчатости, 5) зона симметричных складок верхнего лейаса, 6) зона изоклинальных опрокинутых складок южного склона.

В той же последовательности эти же структурные зоны выделяются и по другим пересечениям Сланцевого Дагестана. Ширина зон и отдельные этажи структур изменяются по простиранию, но в целом морфология складок и характер деформаций выдерживаются очень четко, и эти зоны могут быть прослежены на большие расстояния.

Нетрудно заметить определенную закономерность в последовательной мере выделенных зон. По мере продвижения от периферии к осевой части мегантиклинория интенсивность складчатых деформаций возрастает от покойных и слабых в зоне флексур до очень сильно дислоцированной осевой зоны. В том же направлении при переходе от одной зоны к другой мы видим, что на поверхность выходят все более и более древние отложения, причем если двигаться по одному стратиграфическому горизонту, каждый раз мы попадаем на более высокий гипсометрический уровень. Устанавливается, что каждая структурная зона соответствует структурной ступени второго порядка по отношению к мегантиклинорию в целом.

Переход от одной структурной ступени к другой может иметь различный характер: иногда эта граница проходит по разрывам (ступени к югу от центра мегантиклинория), иногда сочленение ступеней осуществляется по флекуре (ступени к северу от центральной части мегантиклинория).

Амплитуда поднятия возрастает от 4—5 км в зоне флексур до 7—8 км в осевой части мегантиклинория.

Наблюдающаяся зональность складчатости в горизонтальном направлении, вкрест простирания складчатой области, свидетельствует о зональности вертикальной. Эту вертикальную зональность можно представить себе как ярусность или этажность деформаций, при которой каждая из выделенных структурных ступеней соответствует определенному ярусу или этажу. При этом самый глубокий этаж (осевая часть мегантиклинория) обнажается на самом высоком гипсометрическом уровне и обнаруживает следы наиболее интенсивных деформаций. Переходя снизу вверх, от одного этажа к другому, мы видим, что интенсивность деформации постепенно ослабевает. Такая вертикальная зональность складчатости отмечалась еще М. М. Тетяевым при региональном рассмотрении крупных структурных единиц (7). Как видно, это оказывается справедливым и для более узких зон, таковой является внутренняя область развития полной складчатости юго-восточного Кавказа — Сланцевый Дагестан.

Поступило
31 V 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники, М., 1954. ² В. В. Белоусов, Сов. геол., № 1 (1958). ³ В. Д. Голубятников, Геология СССР, 9 (1947). ⁴ В. Д. Дробышев, Тр. по геол. и полезн. иск. Сев. Кавк., в. 1 (1938). ⁵ Д. В. Дробышев, Тр. НГРИ, сер. А, в. 3 (1939). ⁶ Н. Н. Ростовцев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1948). ⁷ М. М. Тетяев, Пробл. сов. геол., №№ 2—3 (1936). И. Д. Филимонов, Тр. по геол. и полезн. иск. Сев. Кавк., в. 1 (1938).

В. И. ГЕРАСИМОВСКИЙ, А. И. ПОЛЯКОВ и Я. М. ФЕЙГИН

СТРОЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ПОРОД ЛУЯВРИТОВ — ФОЙЯИТОВ — УРТИТОВ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 19 VIII 1960)

Ловозерский щелочной массив (Кольский полуостров) сложен нефелиновыми сиенитами, сформировавшимися в несколько интрузивных фаз. Площадь его около 650 км². Массив в основном состоит из пород второй интрузивной фазы — луявритов, фойяитов и уртитов, которые занимают не менее 80% объема массива. Эти породы слагают пластообразную залежь мощностью до 1,5 км, включающую ксенолиты вмещающих пород и нефелиновых сиенитов первой интрузивной фазы и, в свою очередь, прорываются и перекрываются эвдиалитовыми луявритами третьей интрузивной фазы. Последние образуют верхнюю часть массива также в виде пластообразной залежи мощностью до 450 м.

Характерной особенностью пород второй интрузивной фазы является их расслоенность, выразившаяся в чередовании по вертикали луявритов, фойяитов, уртитов в форме пластов или прослоев (называемых нередко горизонтами), различной мощности, от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров и более, согласно залегающих и обычно хорошо выдержанных на всей площади массива как по простиранию, так и падению в большинстве случаев слабо наклоненных к центру массива под небольшими углами. Поэтому в различных участках массива наблюдаются аналогичные разрезы, в которых последовательность чередования пород одна и та же. Изменяется иногда только их мощность и незначительно залегание.

По геологическому строению комплекс пород второй интрузивной фазы можно по вертикали подразделить на три зоны: верхнюю, среднюю и нижнюю. Для верхней зоны комплекса характерна следующая смена пород (сверху вниз): луяврит — фойяит — уртит, снова луяврит — фойяит — уртит и т. д.; иногда вместо трехчленных пачек появляются двухчленные: луяврит — фойяит. Среди луявритов наиболее распространены эгириновые разности и реже амфиболовые. В этой зоне преобладают фойяиты.

В средней зоне комплекса расслоенность выражена менее четко, в ней наибольшее распространение имеют эгириновые луявриты, образующие чередующиеся прослои (горизонты) лейко-, мезо- и меланократового облика, иногда переслаивающиеся с маломощными прослоями фойяитов и реже уртитов.

Нижняя зона изучена в настоящее время на глубину свыше 500 м, причем наиболее низкие горизонты вскрыты только буровыми скважинами. Она сложена двухчленными пачками пород: луяврит — фойяит, иногда фойяит — уртит; реже трехчленными: луяврит — фойяит — уртит. Для этой зоны характерны полевошпатовые уртиты, а среди фойяитов встречаются содалитовые и анальцимовые разности. Эгириновые луявриты вниз по разрезу сменяются эгирино-амфиболовыми и амфиболовыми луявритами.

В стратиграфическом разрезе выделяются характерные прослои пород, которые являются маркирующими. Они позволяют сопоставлять и

Таблица 1

Разрез пород второй интрузивной фазы комплекса луявритов — фойяитов — уртитов на западном склоне Ловозерского массива (г. Паргуйав).
Описание разреза сверху вниз

| №№ п.п. | Породы | Мощ- ность, м | №№ п.п. | Породы | Мощ- ность, м |
|---------------|-------------------------------------|------------------|------------|------------------------|------------------|
| Верхняя часть | | | | | |
| 1 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 10 | 13 | Фойяит трахитоидный | 26 |
| 2 | Фойяит | 50 | 14 | Луяврит мезократовый | 9,5 |
| 3 | Уртит | 7 | 15 | Фойяит | 10 |
| 4 | Луяврит мезократовый | 18 | 16 | Луяврит амфиболовый | 2 |
| 5 | Фойяит трахитоидный | 4,5 | 17 | Фойяит | 10 |
| 6 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 21 | 18 | Луяврит амфиболовый | 2,3 |
| 7 | Фойяит | 22 | 19 | Фойяит | 11 |
| 8 | Уртит и ювит | 22 | 20 | Луяврит амфиболовый | 1,5 |
| 9 | Луяврит мезо- и лейкокра- товый | 1,5 | 21 | Фойяит | 17,5 |
| 10 | Фойяит | 13 | 22 | Уртит и ювит | 2,5 |
| 11 | Уртит и ювит | 2,5 | 23 | Малиньит | 0,1 |
| 12 | Луяврит мезократовый | 16 | 24 | Фойяит | 34 |
| | | | 25 | Уртит и ийолит — уртит | 12 |
| | | | 26 | Пегматит | |

Средняя часть

| | | | | | |
|----|---|------|----|-------------------------------------|------|
| 27 | Луяврит мезократовый | 7 | 49 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 19 |
| 28 | Луяврит амфиболовый | 4 | 50 | Фойяит | 8 |
| 29 | Фойяит | 6,5 | 51 | Луяврит мезократовый | 13 |
| 30 | Луяврит мезократовый | 6 | 52 | Фойяит трахитоидный | 7,5 |
| 31 | Луяврит амфиболовый | 4 | 53 | Луяврит мезократовый | 17 |
| 32 | Фойяит трахитоидный | 4,5 | 54 | Фойяит трахитоидный | 8 |
| 33 | Луяврит мезократовый | 8 | 55 | Луяврит эгирин-амфибо- ловый | 13,5 |
| 34 | Луяврит амфиболовый | 5 | 56 | Фойяит | 9,5 |
| 35 | Луяврит лейкократовый | 2 | 57 | Луяврит эгирин-амфибо- ловый | 11 |
| 36 | Луяврит мезократовый | 8 | 58 | Фойяит | 5 |
| 37 | Фойяит | 4,5 | 59 | Уртит | 2 |
| 38 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 35 | 60 | Луяврит амфиболовый | 1 |
| 39 | Фойяит | 12 | 61 | Фойяит | 5 |
| 40 | Луяврит мезократовый | 40 | 62 | Уртит и ювит с апати- том | 1 |
| 41 | Луяврит лейкократовый | 8 | 63 | Луяврит лейкократовый | 0,1 |
| 42 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 158 | 64 | Уртит и ювит с апати- том | 0,3 |
| 43 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый с линзами содалитовых фойяитов | 43 | 65 | Луяврит мезократовый | 13,2 |
| 44 | Луяврит лейкократовый | 6,5 | 66 | Фойяит | 5 |
| 45 | Луяврит мезократовый | 11,5 | 67 | Луяврит мезократовый | 45 |
| 46 | Луяврит лейкократовый | 5 | 68 | Фойяит | 5 |
| 47 | Луяврит мезократовый | 13 | 69 | Луяврит меланократовый | 56 |
| 48 | Фойяит трахитоидный | 6,5 | | | |

Нижняя часть

| | | | | | |
|----|-------------------------------------|------|----|------------------------|-----|
| 70 | Фойяит | 44 | 80 | Фойяит | 1,6 |
| 71 | Уртит и ийолит — уртит | 9,5 | 81 | Луяврит мезократовый | 5,8 |
| 72 | Фойяит | 11,5 | 82 | Фойяит | 4,7 |
| 73 | Луяврит мезо- и мелано- кратовый | 3,5 | 83 | Уртит и ювит | 3 |
| 74 | Луяврит лейкократовый | 7 | 84 | Луяврит меланократовый | 4,5 |
| 75 | Фойяит | 12,7 | 85 | Фойяит | 8 |
| 76 | Ювит | 2,9 | 86 | Луяврит меланократовый | 5 |
| 77 | Фойяит | 4,7 | 87 | Фойяит | 6,5 |
| 78 | Луяврит лейкократовый | 2,3 | 88 | Луяврит мезократовый | 0,3 |
| 79 | Ювит | 1,6 | 89 | Уртит | 0,2 |
| | | | 90 | Фойяит | 2 |

| №№ п. п | Породы | Мощ- ность, м | №№ п. п | Породы | Мощ- ность, м |
|------------|---------------------------------|---------------------|------------|-------------------------------------|---------------------|
| 91 | Уртит и ювит | 2,5 | 136 | Фойяит | 3,8 |
| 92 | Луаврит мезократовый | 10 | 137 | Уртит | 0,4 |
| 93 | Фойяит | 5,5 | 138 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 8,4 |
| 94 | Луаврит лейкократовый | 5,5 | 139 | Фойяит | 3,5 |
| 95 | Фойяит | 1 | 140 | Луаврит эгирин-амфибо- ловый | 3,6 |
| 96 | Луаврит лейкократовый | 5,5 | 141 | Фойяит | 6,3 |
| 97 | Фойяит | 1 | 142 | Луаврит эгирин-амфибо- ловый | 5,0 |
| 98 | Луаврит мезократовый | 1,5 | 143 | Фойяит нормальный и трахитоидный | 0,7 |
| 99 | Фойяит | 2,9 | 144 | Луаврит амфиболовый | 1,4 |
| 100 | Уртит | 0,1 | 145 | Фойяит содалитовый | 23 |
| 101 | Луаврит меланократовый | 1 | 146 | Уртит | 1,4 |
| 102 | Фойяит | 2 | 147 | Фойяит | 0,5 |
| 103 | Уртит | 0,3 | 148 | Уртит | 0,1 |
| 104 | Фойяит | 2 | 149 | Фойяит содалитовый | 22 |
| 105 | Луаврит амфиболовый | 1,5 | 150 | Ювит | 3 |
| 106 | Фойяит | 4 | 151 | Фойяит | 0,6 |
| 107 | Осыпь | 1 | 152 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 1,7 |
| 108 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 5 | 153 | Фойяит | 4,4 |
| 109 | Фойяит | 3 | 154 | Уртит | 0,15 |
| 110 | Осыпь | 1 | 155 | Луаврит лейкократовый | 0,6 |
| 111 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 1,5 | 156 | Фойяит трахитоидный | 3,3 |
| 112 | Фойяит | 3 | 157 | Луаврит | 1,1 |
| 113 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 2 | 158 | Фойяит | 6,1 |
| 114 | Фойяит | 4 | 159 | Ювит | 0,3 |
| 115 | Уртит и ювит | 1 | 160 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 2,5 |
| 116 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 1 | 161 | Фойяит | 2,2 |
| 117 | Ювит | 2,5 | 162 | Луаврит амфиболовый | 3,5 |
| 118 | Фойяит | 3 | 163 | Фойяит | 2,5 |
| 119 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 4,5 | 164 | Луаврит эгирин-амфибо- ловый | 0,9 |
| 120 | Фойяит | 3,5 | 165 | Фойяит трахитоидный | 3,7 |
| 121 | Луаврит меланократовый | 2,5 | 166 | Луаврит амфиболовый | 3,5 |
| 122 | Фойяит | 5,5 | 167 | Фойяит | 2,3 |
| 123 | Луаврит амфиболовый | 4 | 168 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 4,7 |
| 124 | Фойяит | 4 | 169 | Фойяит | 6,6 |
| 125 | Ювит | 3 | 170 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 3,8 |
| 126 | Фойяит | 1 | 171 | Фойяит трахитоидный | 4 |
| 127 | Ювит | 2,5 | 172 | Луаврит эгирин-амфибо- ловый | 3,7 |
| 128 | Фойяит | 1,5 | 173 | Фойяит трахитоидный | 3,1 |
| 129 | Луаврит амфиболовый | 7 | 174 | Луаврит эгирин-амфибо- ловый | 4,4 |
| 130 | Фойяит | 7 | | | |
| 131 | Луаврит амфиболовый | 5 | | | |
| 132 | Фойяит | 4,7 | | | |
| 133 | Луаврит амфиболовый | 5,5 | | | |
| 134 | Фойяит | 13,3 | | | |
| 135 | Луаврит амфибол-эгири- новый | 2,2 | | | |

увязывать разрезы в различных частях массива. К таким горизонтам относятся: малинит, некоторые прослои уртитов и амфиболовых луавритов.

Между отдельными пластами пород второй интрузивной фазы наблюдаются постепенные переходы от луаврита к фойяиту и от последнего через ювит к уртиту. Менее четко эти переходы выражены (а нередко они макроскопически и не наблюдаются) от уртита к нижележащему в разрезе луавриту. Иногда по простиранию или падению наблюдаются постепенные переходы эгиринового луаврита в амфиболовый, трахитоидного фойяита в лейкократовый луаврит и уртита в ювит. По мере приближения пород второго комплекса к контакту с вмещающими их породами границы между отдельными пластами (горизонтами) комплекса: луавритами, фойяитами, ур-

тами постепенно стираются, и они переходят в пегматоидного облика мезо-ратовый нефелиновый сиенит зоны эндоконтакта. В зоне контакта на западном склоне массива имеют широкое распространение породы первой интрузивной фазы не только в виде ксенолитов, а также и в первичном их алегании.

Для характеристики стратиграфии комплекса пород второй интрузивной фазы приводится описание разреза (см. табл. 1), составленного по западному склону (г. Паргуайв), где породы наиболее полно вскрыты эрозией. При описании разреза чтены и данные, полученные в результате бурения Ловозерской экспедицией Министерства геологии и охраны недр СССР. В табл. приведено распространение пород второй интрузивной фазы по зонам на материале, полученном при изучении разреза на западном склоне г. Паргуайв.

Сложность строения дифференцированного комплекса пород второй интрузивной фазы еще не нашла должного объяснения. Одни объясняют полосчатое строение кристаллизационной дифференциацией *in situ*, другие — послойным внедрением расплавов, третьи — метасоматическим изменением первичнослоистой толщи. Возможно, также имело место ликвационное разделение первичнооднородного расплава. К сожалению, ни одна из выше-меченных гипотез не может объяснить всех особенностей строения и состава комплекса луавритов — фойяитов — уртитов второй интрузивной фазы. Четко выраженная расслоенность (слоистость) сильно дифференцированного комплекса пород второй интрузивной фазы, имеющей мощность до 1500 м, в вертикальном разрезе которого насчитывается более 170 пластов горизонтов), наблюдаемых на всей площади массива, является одной из характерных черт строения Ловозерского массива.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
9 VIII 1960

Таблица 2

Распределение пород (в процентах) второй интрузивной фазы по зонам (г. Паргуайв)

| | Верхняя зона | Средняя зона | Нижняя зона | В целом по второй фазе |
|---------------|--------------|--------------|-------------|------------------------|
| Луавриты | 26,5 | 86,0 | 31,5 | 54,5 |
| Фойяиты | 65,0 | 13,5 | 61,5 | 41 |
| Уртиты | 8,5 | 0,5 | 7,0 | 4,5 |
| Мощность в м. | 290 | 650 | 520 | 1460 |

В. А. ЯШНОВ

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ ЗООПЛАНКТОНА ТРОПИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 8 VIII 1960)

Во время осеннего рейса экспедиционного судна «Михаил Ломоносов», августе — ноябре 1959 г., планктологические исследования в тропической области Атлантического океана проводились по следующим разрезам: Зорские острова — Ньюфаундленд — Саргассово море — острова Зеленого Мыса — о. Мадейра. Для сбора планктона применялась новая модель коростной сети, фильтрующий конус которой изготовлялся из шелкового тита № 38. Глубоководные вертикальные ловы планктона проводились по сему маршруту. Так как фитопланктон тропической области океана был развит слабо, то собранные материалы по существу представляют собою сборы только зоопланктона, за исключением нескольких проб из прибрежных районов, в которых организмы фитопланктона составляли значительную часть массы планктона; эти пробы в дальнейшем будут отмечены. Масса планктона определялась объемным методом, полученные величины приравнивались к весовым ⁽²⁾.

При изучении вертикального распределения массы планктона в исследованных нами районах тропической области Атлантического океана было определено, что глубокие слои воды, расположенные, как правило, ниже 1000 м в открытом океане и 1000 м — в прибрежных районах, резко отличаются по содержащейся в них массе планктона от вышележащих слоев воды. В то время как в верхних слоях воды масса зоопланктона измеряется по крайней мере десятками или сотнями миллиграммов на единицу объема, ниже отмеченной границы она не превышает 2—7 мг/м³, а на глубине свыше 2000 м зоопланктон находится в еще более разреженном состоянии, как то видно из табл. 1.

Вся глубоководная тропическая область Атлантического океана — от Зорских островов до зоны конвергенции, проходящей вдоль берегов Северной Америки, и от Саргассова моря до островов Зеленого Мыса и Мадейры — относится к числу самых бедных зоопланктоном районов океана. В противоположность этому, повышенная плотность пелагического населения была обнаружена около Ньюфаундленда в холодных водах Лабрадорского течения, в области материкового склона Северной Америки и в тепловодной неритической области, лежащей между Канарскими и Зеленого Мыса островами и побережьем Африки; в этой тепловодной области наблюдалось саргассовое развитие сальпы, а также диатомовых водорослей, которые на некоторых станциях составляли значительную часть массы планктона.

Бедные планктоном олиготрофные районы Атлантического океана, к которым относится не только Саргассово море, но и вся система круговых течений, характеризуются весьма малым содержанием планктона в глубоких слоях воды. В результате послойных определений объема планктона, проведенных на 27 станциях в Саргассовом море и вдоль Северного экваториального и Канарского течений, были получены следующие средние величины массы зоопланктона на различных горизонтах: в слое 500—1000 м

5,4 мг/м³ (с колебаниями от 1,5 до 9,2 мг/м³), в слое 1000—2000 м 1,6 мг/м³ (с колебаниями от 0,1 до 4,1 мг/м³), в слое 2000—3000 м 0,8 мг/м³ (с колебаниями от 0,3 до 1,2 мг/м³), в слое 3000—4000 м 0,3 мг/м³ (с колебаниями от 0,0 до 1,1 мг/м³), в слое 4000—5000 м 0,1 мг/м³. На некоторых станциях, расположенных в южной части Саргассова моря (20°19' с. ш. 51°20' з. д.) и южнее о. Мадейры (31°23' с. ш. 16°48' з. д.), глубинные слои воды, начи-

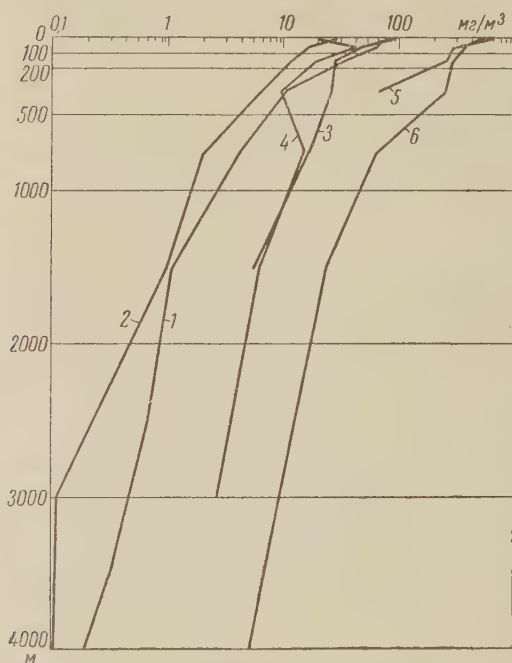


Рис. 1. Вертикальное распределение массы зоопланктона. Ультраолиготрофные районы: 1 — Саргассово море, 2 — район Марианской впадины; олиготрофные районы: 3 — Гольфстрим (разрез по 40—43° с. ш.), 4 — Куроиси (30°53' с. ш. 153°09' в. д.); эвтрофные районы: 5 — Лабрадорское течение, 6 — район Курило-Камчатской впадины

Максимальная величина, равная 1967 мг/м³, была обнаружена в слое 0—50 м вблизи островов Зеленого Мыса (в этой пробе доминировали сальпы); большие массы планктона были обнаружены также в холодных водах Лабрадорского течения (до 680 мг/м³ в слое 0—50 м; массовое развитие калануса), на станциях материкового склона Северной Америки (до 600 мг/м³ в слое 0—10 м; развитие триходесмиума) и около берегов Африки (до 1540 мг/м³ в слое 0—50 м; цветение диатомовыми водорослями).

Несмотря на то что планктологические исследования проводятся в Атлантическом океане со второй половины прошлого столетия, до сего времени мы располагаем сравнительно небольшими материалами по вертикальному распределению массы зоопланктона тропической области, в частности района наших работ, от экватора приблизительно до 40° с. ш. В большинстве случаев эти исследования проводились в поверхностных слоях воды (3,7). Распределение глубоководного планктона изучалось методом послойных горизонтальных ловов (4-6), однако пользоваться этими данными для целей сравнения весьма затруднительно, так как в этих работах масса планктона перечислялась на единицу длительности ловов сетью определенного размера.

За последние годы подробные исследования вертикального распределения массы глубоководного планктона проводились в различных районах Тихого океана (1,8). При проведении сравнения распределения планктона

начая с глубины 3000 м, оказались почти совершенно безжизненными. Несмотря на большую протяженность ловов, равную приблизительно 1 км, в полученных пробах планктона можно было обнаружить присутствие только небольшого числа экземпляров планктических организмов, причем не исключена вероятность того, что они были пойманы в верхних слоях обловленного столба воды. Причины такой исключительной бедности пелагического населения глубинных слоев воды в настоящее время еще не вполне ясны, но во всяком случае вряд ли недостаток пищевых ресурсов можно считать единственной причиной этого явления.

В отмеченных выше эвтрофных районах Атлантического океана масса планктона верхних слоев воды, мощностью 500 м, превышает не менее чем в 5—10 раз количество планктона тех же слоев воды в открытых частях океана.

Атлантическом и Тихом океанах обнаруживаются две существенные закономерности.

Отметим сначала, что характер вертикального распределения массы опланктона в обоих океанах тождествен. Наибольшая масса планктона приходится в верхних слоях воды приблизительно до глубины 500 м, резкое изменение его количества наблюдается в слое 500—1000 м, ниже 1000 м масса опланктона в глубоководных районах океана выражается весьма малыми величинами, не превышающими нескольких миллиграммов или даже долей миллиграмма на единицу объема.

Таблица 1

Вертикальное распределение массы зоопланктона в различных районах тропической области Атлантического океана (в миллиграммах на 1 м³)

| Глубина, м | Гольфстрим, северный разрез, 40—43° с. ш. | Лабрадорское течение, 43° с. ш. | Материковый склон Сев. Америки, 38—41° с. ш. | Гольфстрим, южные разрез, 35—37° с. ш. | Саргассово море, юго-западная часть, 20—37° с. ш. | Северное экваториальное течение, 16—19° с. ш. | Прибрежный район Африки, 15—22° с. ш. | Канарское течение, 27—36° с. ш. |
|------------|---|---------------------------------|--|--|---|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| 0—50 | 74,5 | 562,0 | 199,0 | 54,9 | 64,7 | 89,6 | 1115,0 | 78,6 |
| 50—100 | 42,3 | 270,0 | 94,0 | 35,9 | 59,9 | 80,7 | 214,0 | 55,0 |
| 100—200 | 26,2 | 240,0 | 35,1 | 23,3 | 32,1 | 30,6 | 94,7 | 27,0 |
| 200—500 | 25,4 | 61,0 | 30,8 | 11,1 | 10,2 | 15,9 | 59,9 | 15,6 |
| 500—1000 | 15,7 | — | 19,0 | 6,0 | 4,1 | 5,4 | 27,2 | 6,5 |
| 1000—2000 | 5,0 | — | 7,8 | 2,8 | 1,2 | 1,6 | — | 2,1 |
| 2000—3000 | — | — | — | 2,1 | 0,6 | 1,0 | — | 0,8 |
| 3000—4000 | — | — | — | — | 0,3 | 0,3 | — | 0,2 |
| 4000—5000 | — | — | — | — | 0,1 | — | — | — |

Вторая закономерность заключается в том, что в обоих океанах можно установить три типа вертикального распределения зоопланктона в зависимости от тех условий среды, которые наблюдаются в различных районах океанов. Одинаковые экологические условия вызывают одинаковый эффект распределения планктона, на этом основании мы можем различать ультраолиготрофные, олиготрофные и эвтрофные районы океанов.

Ультраолиготрофные районы характеризуются весьма малыми величинами массы зоопланктона поверхностных слоев воды, измеряемыми только десятками миллиграммов на единицу объема; резкие изменения количества зоопланктона наблюдаются в слое 500—1000 м; ниже 2000 м масса зоопланктона ничтожно мала, не превышает нескольких долей миллиграмма на единицу объема. Примерами ультраолиготрофных районов могут служить Саргассово море и район Марианской впадины, отличающиеся также и минимальными величинами первичной продукции органического вещества.

Олиготрофные районы также характеризуются малыми величинами массы зоопланктона поверхностных слоев воды, но благодаря более интенсивному перемешиванию воды резкое уменьшение количества планктона наблюдается в более глубоких слоях, ниже 1000 м. Примерами олиготрофных районов могут служить районы мощных течений Гольфстрима и Кurocио, расположенные вдоль зоны конвергенции.

Эвтрофные районы характеризуются весьма значительными величинами массы зоопланктона не только в поверхностных, но и в срединных слоях воды и постепенным уменьшением количества планктона с глубиной; масса планктона в поверхностных слоях воды выражается сотнями и тысячами, а в слое 500—1000 м — десятками миллиграммов на единицу объема. Примерами эвтрофных районов могут служить богатые планктоном районы Ньюфаундленда и Курило-Камчатской впадины.

Идентичность вертикального распределения массы зоопланктона в экологически однородных районах обоих океанов нельзя рассматривать, разумеется, как случайное явление. В этом сходстве проявляются характерные

черты биологической структуры Мирового океана. Вряд ли можно сомневаться, что и в южном полушарии в дальнейшем будут отмечены те же самые закономерности вертикального распределения планктона. Все это может служить основанием для получения точных данных по распределению массы, а тем самым и по определению годовой продукции зоопланктона Мирового океана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Е. Виноградов, ДАН, 96, № 3 (1954). ² В. А. Яшнов, Зоол. журн., 38, 11 (1959). ³ G. L. Clarke, Biol. Bull., 78, 2 (1940). ⁴ P. Jespersen, Dapnareport, 7 (1935). ⁵ B. B. Leavitt, Biol. Bull., 68, 1 (1935). ⁶ B. B. Leavitt, Biol. Bull., 74, 3 (1938). ⁷ G. A. Riley, S. Gorgy, J. Marine Res., 7, 2 (1948). ⁸ М. Е. Виноградов, 15 Intern. Congr. zool., sect. 3, pap. 31 (1959).

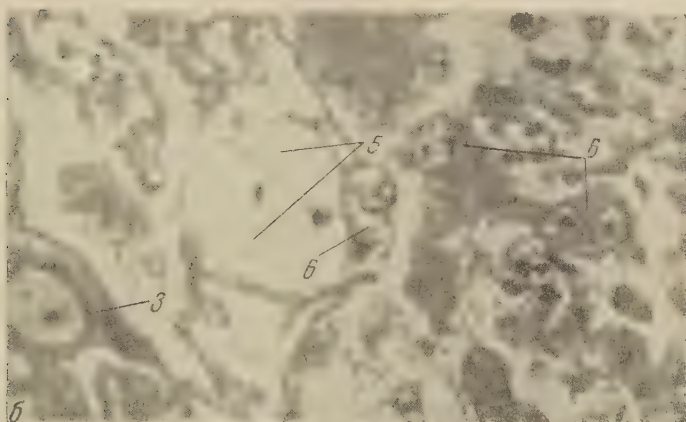
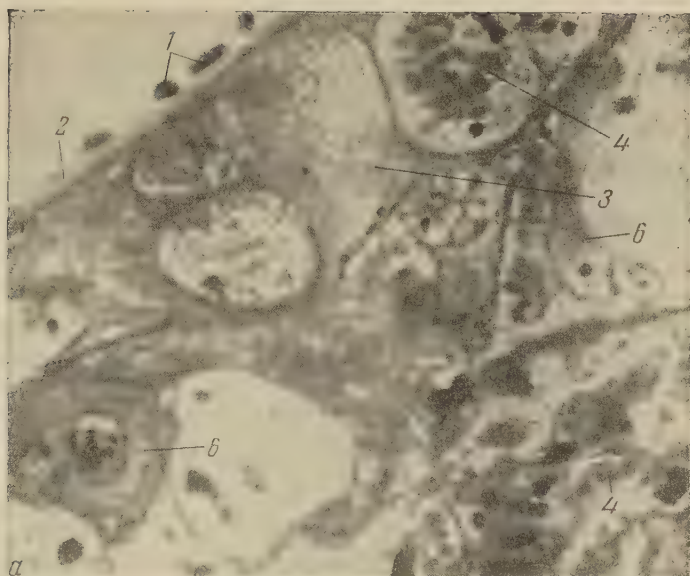


Рис. 1. Фетальная часть плаценты через 3 суток после локального обмороживания. Гематоксилин Бемера и эозин. 400 \times . 1 — париетальная омфалоплевра, 2 — рейхертова мембрана, 3 — гигантская клетка трофобласта, 4 — эритроциты, 5 — гликогенный островок, 6 — трофобласт, окружающий гликогенный островок

И. Г. МИХАЙЛОВА и Е. В. ПРАЗДНИКОВ

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТКАНЕЙ ПЛАЦЕНТЫ БЕЛОЙ КРЫСЫ ПОСЛЕ ЛОКАЛЬНОГО ОБМОРАЖИВАНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 15 III 1960)

Компенсаторно-регенеративные возможности плаценты почти не исследованы. Основное внимание в последние годы было обращено на физиологические и морфогенетические реакции зародыша на повреждение (¹⁻⁹).

В связи с исследованиями по проблеме иммунитета зародышей (¹⁰) на это систематическое изучение морфологической лабильности тканей плаценты и стенки матки некоторых грызунов при резекции части плаценты и введении инородного тела (¹¹⁻¹³). Обнаружено, что при повреждении в фетальной части плаценты наступают значительные морфологические перестройки, однако в ряде случаев остаются неясными механизмы процессов компенсации и регенерации.

Для изучения морфологической лабильности и пластичности тканей плаценты нами применялось локальное обмораживание боковых участков плаценты белой крысы хлористым этилом в течение 30—60 сек. Струя хлористого этила экранировалась отмытой киноплёнкой, имеющей щель 2—10 мм. Температура на поверхности матки снижалась до -35° . Всего рооцерировано 46 белых крыс (беременность 16—19 суток). Животные абивались через 5 мин.; 1; 3; 6 и 12 час.; 1; 2; 3; 4 и 5 суток после операции. Вырезанные кусочки тканей плаценты фиксировались в циткеронской жидкости с формалином, заливались в парафин и целлюидин парафин. Срезы толщиной 6—10 μ окрашивались гематоксилином Бемера и эозином, по Доминичи, некоторые препараты азур II — эозином.

Зародыши, как правило, хорошо переносили локальное обмораживание плаценты и развивались относительно нормально. В 10—15% случаев аблюдалась гибель плодов.

В первые минуты и часы после обмораживания наступало значительное аширение материнских и зародышевых сосудов. Соединительная ткань гаповилась отечной. Гигантские клетки трофобласта, так же как и синициальный трофобласт, испытывали значительную алтерацию, их ядра ставились пикиотическими. Часть гликогенных клеток погибала, гликогенные островки, находящиеся в промежуточной зоне плаценты, заполнялись жидкостью. В лабиринте материнские лакуны расширялись и местами сливались благодаря разрушению плазмодинального трофобласта. Частичное ползание плазмодинального трофобласта с сосудов зародыша приводило образованию гемовазальных участков. В клеточных элементах стенки матки, особенно в мышцах, появлялись вакуоли.

Через 3 часа после начала опыта макроскопически обнаруживались изменения в расположении плаценты в роге матки. Благодаря сокращению ускулатуры стенка матки и плацента вместе с зародышем перемещалась а 90° . Поврежденная часть фетальной плаценты укорачивалась и утолщалась. Сохранялся отек тканей, вакуолизация цитоплазмы многих клеточных элементов плаценты.

Спустя 12 час. после обмороживания участки плаценты, удаленные от места повреждения, постепенно возвращались к норме, в то время как в непосредственно альтерированных частях все больше проявлялось повреждение. В этих участках частично некротизировались гигантские клетки трофобласта и синцитиальный трофобласт. Прилежащий лабиринт имел резко расширенные материнские лакуны и зародышевые капилляры. Плазмодиальный трофобласт в очаге повреждения обособлялся, частично сползал с зародышевых капилляров.

Спустя 1 сутки и позже в лабиринте часто отмечались амитозы в трофобластических элементах. Наибольшие повреждения наблюдались в промежуточной зоне плаценты и прилежащих тканях лабиринта. Ткани материнской части плаценты обладали значительными компенсаторными возможностями. Некроз тканей наблюдался в очень небольших участках стенки матки.

Через 2 суток сохранившиеся живыми участки синцитиального трофобласта клинообразно обрывались по краю очага повреждения. Среди клеточных элементов плазмодиального трофобласта появились крупные отростчатые клетки с базофильной цитоплазмой, иногда с несколькими ядрами — своеобразные макрофаги, растворяющие некротизированные участки лабиринта. Среди синцитиального трофобласта также обнаруживались крупные клетки с пенистой цитоплазмой.

На 3—4 сутки некоторые клетки синцитиального трофобласта начинали вращать в некротизированные участки. При более сильных повреждениях плаценты, например при резекции ее части электроножом, на первый план выступили регенеративные перестройки в плазмодиальном трофобласте лабиринта.

При локальном обмороживании в регенеративных перестройках тканей лабиринта значительное участие принимал трофобласт, окружавший гликогенные островки. Этот трофобласт делился амитотически, связи между клетками становились более рыхлыми, отдельные клеточные элементы перемещались в ткани лабиринта (рис. 1а). Между рыхло расположенными клетками трофобласта гликогенных островков находилась материнская кровь. Особенно значительное разрастание и разрыхление гликогенных островков наблюдалось в глубоких частях лабиринта и около рейхертовой мембраны.

Следует отметить и еще одну особенность — под влиянием локального обмороживания тканей лабиринта на средних сроках беременности отмечалось увеличение количества гигантских клеток трофобласта, особенно около рейхертовой мембраны, за счет их амитотического деления (рис. 1б).

Через 5 суток в тканях лабиринта появились широкие пространства — результат действия макрофагов. Местами, вследствие амитоза и фрагментации плазмодиального и синцитиального трофобластов, образовались многоядерные симпласты, участвующие в организации очага повреждения.

Таким образом, одним из способов изучения регенеративных и компенсаторных возможностей плаценты может служить локальное обмороживание тканей плаценты.

После обмороживания, как и после иных воздействий — резекции части плаценты, введения инородного тела, — в лабиринте временно образуются гемовазальные участки, которые, с нашей точки зрения, можно рассматривать как одно из компенсаторных приспособлений тканей лабиринта в условиях функциональной недостаточности плаценты.

Регенеративные явления после обмороживания играют незначительную роль и выражаются в разрастании плазмодиального и синцитиального трофобластов, а также отдельных элементов трофобласта, окружающего гликогенные островки.

Необходимы дальнейшие исследования роли трофобласта гликогенных островков и гигантских клеток трофобласта, прилежащих к рейхертовой мембране, в регенеративных перестройках плаценты белой крысы.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Аршавский, Журн. общей биол., 9, № 1, 32 (1948). ² И. А. Аршавский, Е. Н. Буланова, И. М. Тугер, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 3, 13 (1952). ³ Л. С. Галеева, Физиол. журн. СССР, 36, № 6, 734 (1950). ⁴ З. Ф. Су-ровцева, X научн. сессия АМН СССР и Инст. акуш. и гинекол., Тез. докл., 1958, стр. 124. ⁵ П. Г. Светлов, Г. Ф. Корсакова, В сборн. Рефлекторные реакции во взаимоотношениях материнского организма и плода, 1954, стр. 135. ⁶ П. Г. Светлов, Г. Ф. Корсакова, В сборн. Рефлекторные реакции во взаимоотношениях материнского организма и плода, 1954, стр. 161. ⁷ П. Г. Светлов, Ежегодник Инст. эксп. мед. АМН СССР, 1958, стр. 403. ⁸ Н. А. Трипольская, X научн. сессия АМН СССР и Инст. акуш. и гинекол., Тез. докл., 1958, стр. 126. ⁹ В. И. Бодяжина, Акуш. и гинекол., № 3, 3 (1953). ¹⁰ Б. П. Токин, Иммуниет зародышей, 1955. ¹¹ Лю Цзянь-чан, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 2, 116 (1960). ¹² И. Г. Михайлова, Тр. Петергофск. биол. инст. Ленингр. ун-в., № 18, 223 (1960). ¹³ И. Г. Михайлова, Е. В. Праздников, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 36, № 1, 45 (1960).

Н. Н. 303

ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКОЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛЕНИМИНА И ГАММА-ЛУЧЕЙ НА СЕМЕНА ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 13 VIII 1960)

Химические соединения, вызывающие наследственные изменения у животных, растений и микроорганизмов, привлекают к себе все большее внимание, поскольку их действие обнаруживает специфичность в сравнении с ионизирующими излучениями. Одним из наиболее эффективных химических мутагенов является этиленимин, мутагенное действие которого открыто И. А. Рапопортом (1) и широко используется сейчас в Швеции для получения новых высокопродуктивных сортов ячменя и других сельскохозяйственных культур. В полевых опытах с ячменем этиленимин обнаружил в 3 раза большую эффективность по сравнению с рентгеновскими лучами, причем от этиленимина возникало больше точковых, редких мутаций, в том числе высокожизнеспособных и хозяйственно ценных (2, 3).

Физиологическое и цитогенетическое действие этиленимина изучалось нами на семенах мягкой яровой пшеницы ($2n = 42$). Эффект воздействия сравнивался с действием γ -лучей. Изучали характер хромосомных перестроек, возникающих под действием этих мутагенов, а также влияние их на прорастание семян и ранние стадии развития проростков.

Этиленимин применялся в водном растворе, pH 7,5, при температуре 20°. Испытывали концентрации 0,01; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12; 0,15; 0,2 и 0,3%. Воздействие производилось на сухие семена пшеницы в течение 24 час. в чашках Петри, после чего семена отмывались проточной водопроводной водой в течение 1 часа. γ -лучи давались в дозах 2,5; 5,0 и 10,0 кг.

Концентрация этиленимина 0,01% давала лишь слабое замедление роста проростков, не влияя на прорастание семян. При концентрации 0,08% около 70% проростков пробивало coleoptили и далее росли несколько отставая от контрольных проростков (по высоте). При концентрации 0,2—0,3% прорастают лишь отдельные семена.

При дозах γ -лучей 2,5 и 5,0 кг не отмечено влияния на прорастание семян и рост проростков. При дозе 10,0 кг проросли все семена, однако проростки отставали от контроля по высоте и скорости развития.

Для цитологических исследований корешки фиксировали через 72 часа после намачивания семян в растворе этиленимина и в случае воздействия γ -лучами — в воде.

Корешки брали длиной 0,3—1 см, фиксировали в смеси спирта и ледяной уксусной кислоты (3 : 1). Готовили тотальные ацетокарминовые препараты.

Хромосомные перестройки учитывали в первых митозах на стадии анафазы и ранней профазы.

В случае воздействия γ -лучами при всех дозах хромосомные перестройки в основном представлены мостами и фрагментами, причем отношение общего количества мостов к общему количеству фрагментов составляло 1 : 1. При воздействии этиленимином отмечена сильная фрагментация хромосом, отставание хромосом в анафазе и небольшое количество мостов. Отношение мостов к фрагментам 1 : 3; 1 : 6,8 (см. табл. 1).

Кроме указанных изменений при воздействии этилениминов обнаружены полиплоидные клетки, количество которых в некоторых корешках достигало 50%.

Таблица 1

| Воздействие | Числа исследований клеток | Мосты, % | Фрагменты, % | Остающие хромосомы, % | Всего хромосом перелетр, % | Отношение мостов к фрагментам |
|-------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Контроль | 1018 | $2,6 \pm 0,48$ | $3,0 \pm 0,44$ | 0 | 5,6 | 0,87 |
| этиленимин | | | | | | |
| 0,01% | 854 | $3,7 \pm 0,63$ | $5,1 \pm 0,8$ | 3,9 | 12,7 | 1,4 |
| 0,08% | 732 | $4,3 \pm 0,74$ | $14,4 \pm 1,26$ | 5,0 | 23,7 | 3,3 |
| 0,1 % | 812 | $2,3 \pm 0,26$ | $15,5 \pm 1,3$ | 7,0 | 24,8 | 6,8 |
| 0,2 % | 700 | $4,0 \pm 0,23$ | $12,1 \pm 1,2$ | 3,0 | 19,1 | 3,0 |
| 0,3 % | 502 | $3,8 \pm 0,77$ | $12,0 \pm 1,4$ | 2,8 | 18,6 | 3,1 |
| -лучи | | | | | | |
| 2,5 кг | 705 | $6,8 \pm 0,94$ | $6,01 \pm 0,89$ | 0,2 | 13 | 1,1 |
| 5 кг | 900 | $12,8 \pm 1,09$ | $12,5 \pm 1,09$ | 0,3 | 25,6 | 1,0 |

Наибольшей цитогенетической эффективностью в опыте обладали концентрации 0,08—0,1%, т. е. приблизительно те же концентрации, которые в опытах с ячменем вызывали наибольшее количество изменений. С повышением концентрации резко падала митотическая активность и, по-видимому, происходила гибель клеток с большим количеством хромосомных перестроек, так что на одном препарате удавалось насчитать всего лишь 5—10 де-

ящихся клеток против 50 и более клеток в контроле. Как видно из полученных данных, γ -лучи и этиленимин при воздействии на семена пшеницы вызывают различное количество свободных разрывов (фрагменты) и разрывов с воссоединением (мосты). Известно, что как ионизирующие излучения, так и химические мутагены в основном действуют в момент обработки. Поскольку γ -лучи действуют относительно кратковременно, а этиленимин — длительно (24 часа и, возможно, более), различие в действии этих мутагенов можно было бы объяснить действием их на различные фазы деления ядра клетки. Для проверки такого предположения проведены предварительные опыты по воздействию γ -лучей и этиленимина на семена, намоченные за 24 и 72 часа до обработки. Характер хромосомных перестроек и отношение мостов к фрагментам в этом случае близки к тем, которые отмечены в случае воздействия на сухие семена.

Объяснить результаты различным характером возникающих разрывов хромосом пока не представляется возможным, так как мы не знаем, каковы химические процессы разрывов и воссоединений в том и другом случае.

Возможно, происходящие явления объясняются различным физиологическим действием этиленимина и γ -лучей на клетку.

Существуют и другие активные соединения, которые вызывают разрывы хромосом с образованием только свободных фрагментов без воссоединений в виде мостов. Это милеран в случае воздействия на ячмень и конские бобы ⁽⁴⁾ и радиоактивный фосфор (P^{32}) при воздействии на пшеницы и ячмень ⁽⁵⁾. Образование большого числа свободных фрагментов вызывает также иприт ^(6,7). Таким образом, факт различного цитогенетического действия разных мутагенов при воздействии на отдельные объекты можно считать установленным.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Рапопорт, ДАН, 60, № 3, 469 (1948). ² L. Ehrenberg, U. Lundquist, G. Stron, Hereditas, 44, 330 (1958). ³ L. Ehrenberg, A. Gustaffson, U. Lundquist, Hereditas, 45, 351 (1959). ⁴ I. Moutschen-Dahmen, M. Moutschen-Dahmen, Hereditas, 44, 415 (1958). ⁵ Л. П. Бреславцев, Очерки по радиобиологии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 233. ⁶ C. Auerbach, Cold Spring Harbor Sympos. Quant. Biol., 16, 199 (1951). ⁷ C. Auerbach, Experientia, 13, 217 (1957).

З. М. ЗАЙЦЕВА, Н. В. ОРЛОВА, С. З. МИНДЛИН, С. И. АЛИХАНЫ, А. С. ХОХЛОВ и Б. З. ЧЕРЧЕС

СИНТЕЗ ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА ПРИ СОВМЕСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НЕАКТИВНЫХ МУТАНТОВ ACTINOMYCES RIMOSUS

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 22 VI 1960)

Нами было показано, что при совместном культивировании двух неактивных мутантов высокоактивного штамма *Actinomyces rimosus* они образуют антибиотик ⁽¹⁾. Целью настоящей работы было уточнение природы синтезируемого антибиотика и исследование механизма взаимодействия неактивных мутантов при его синтезе.

Поскольку неактивные мутанты *Act. rimosus* были получены из активных штаммов-продуцентов окситетрациклина, естественно было думать, что при их совместном выращивании образуется окситетрациклин. Однако в литературе описан случай получения мутантов у *Act. aureofaciens*, образующих ряд близких хлортетрациклину антибиотических веществ, неидентичных исходному ⁽²⁾.

Для сравнения синтезируемого антибиотика с тетрациклинами применялся метод хроматографии на бумаге, описанный в ⁽³⁾. Хроматографирование проводили в системе хлороформ : нитрометан : пиридин (10 : 20 : 3); бумагу предварительно обрабатывали буфером Мак-Ильвейна pH 3,5. Хроматограммы фотографировали в у.-ф. свете по способу, разработанному Блиновым ⁽⁴⁾. Хроматографированию подвергались культуральная жидкость и 2-этилгексанолювый экстракт антибиотика. Экстракция проводилась после предварительного подщелачивания культуральной жидкости до pH 9,5—10 растворителем, взятым в количестве 15% к объему жидкости.

Как видно на хроматограмме (рис. 1), образовавшийся антибиотик очень близок к окситетрациклину. В пользу сходства антибиотика с окситетрациклином говорит еще и тот факт, что он не дает окрашивания с 1N HCl при кипячении. Результаты определения образовавшегося антибиотика биологическим и колориметрическим методами, разработанными для окси-

Таблица 1

Динамика роста мутантов *Actinomyces rimosus* в чистой и смешанной культуре на синтетической среде

| Варианты | Вес мицелия, мг % | | | Активность, γ/мл | | | |
|-----------------------|-------------------------------------|------|------|------------------|------|------|------|
| | продолжительность ферментации, час. | | | | | | |
| | 24 | 48 | 72 | 48 | 72 | 96 | 120 |
| T-12 | 708 | 1108 | 966 | 0,4 | 0,9 | 0,7 | 0,9 |
| T-572 | 814 | 977 | 811 | 2,9 | 3,1 | 2,8 | 3,0 |
| T-999 | 690 | 926 | 906 | 0,8 | 0,7 | 0,5 | 0,9 |
| T-12 + T-572 | 890 | 1177 | 1032 | 390 | 625 | 800 | 802 |
| T-999 + T-572 | 923 | 1189 | 1130 | 365 | 590 | 600 | 630 |
| Исходн. активн. штамм | 453 | 707 | 980 | 680 | 1480 | 1760 | 2050 |

тетрациклина, практически совпадают. Чтобы убедиться в абсолютной идентичности образующегося антибиотика и окситетрациклина, исследуемый антибиотик был выделен из культуральной жидкости и дважды перекристаллизован. Биологическая активность его равнялась 878 ед/мг. R_f полученного препарата в описанной системе хлороформ : нитрометан : пиридин ⁽³⁾ и в системе этилацетат : вода ⁽⁵⁾ полностью соответствовало R_f окситетрациклина. Полное совпадение инфракрасных спектров и антибактериального спектра действия также говорит о том, что образующийся антибиотик является окситетрациклином.

При изучении механизма взаимодействия неактивных мутантов при синтезе антибиотика использовались мутанты, описанные нами ранее ⁽¹⁾. (Из «белых» мутантов Т-12 и Т-999 и «черный» мутант Т-572.) Посевной

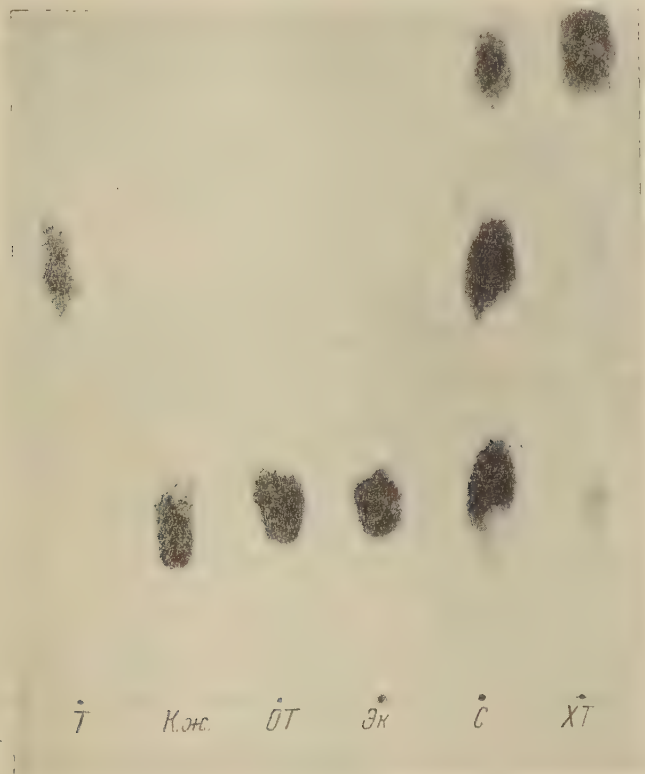


Рис. 1. Идентификация антибиотика, образующегося при совместном культивировании двух неактивных вариантов *Actinomyces ginosus* Т-12 и Т-572. ХТ — хлортетрациклин, С — смесь хлортетрациклина, окситетрациклина и тетрациклина, Эк — экстракт антибиотика, ОТ — окситетрациклин, К. ж. — культуральная жидкость, Т — тетрациклин

мицелий всех штаммов выращивался на среде с кукурузным экстрактом в течение 48 час. и затем передавался в количестве 4% в ферментационную синтетическую среду. Условия выращивания посевного мицелия, условия ферментации, а также использованные в работе методы описаны в ⁽¹⁾.

Было показано, что изученные мутанты растут значительно быстрее, чем исходный, активный штамм (табл. 1).

Вес мицелия мутантов достигает максимума к 48 часам, тогда как вес мицелия исходного штамма — к 72 часам. Однако образования антибиотика, несмотря на хороший рост мутантов, не наблюдается. В смешанной культуре происходил еще более интенсивный рост, что свидетельствует о благо-

приятном влиянии этих мутантов друг на друга. Эти варианты отличаются также накоплением значительного количества антибиотика. Следует отметить, что прирост активности при таком совместном культивировании двух неактивных мутантов нельзя объяснить увеличением биомассы. Образование антибиотика в этих условиях заканчивается к 96 часам, тогда как у исходного штамма оно продолжается до 120—140 часов.

Исследование механизма взаимодействия двух неактивных штаммов проводилось с использованием метода перекрестных пересадок. 48-часовой мицелий отделялся от культуральной жидкости на центрифуге. Для освобождения от спор и обрывков мицелия культуральная жидкость пропускалась через фильтр Зейтца. Оставшийся мицелий дважды промывался стерильной водой и затем пересаживался на культуральную жидкость другого штамма и после этого выращивался в течение 64—72 час.

Было установлено, что мицелий «белых» мутантов на фильтрате «черного» мутанта не образует антибиотика, тогда как при пересадке мицелия «черного» мутанта Т-572 на фильтрат «белых» мутантов Т-12 и Т-999 образуется значительное количество антибиотика (табл. 2). Тот факт, что образование антибиотика начинается сразу же после пересадки мицелия, позволяет высказать предположение, что «белые» мутанты образуют и выделяют в культуральную жидкость какое-то неизвестное вещество (Х-вещество), которое позволяет мицелию «черного» мутанта Т-572 синтезировать анти-

Таблица 2

Рост неактивных мутантов *Actinomyces rimosus* и образование ими антибиотика на культуральной жидкости других мутантов

| Культуральн. жид- кость | Мицелий | Вес мицелия, мг | | Активность, γ/мл | | | | | Прирост активн. за 60 час. |
|----------------------------|---------|--------------------|---------|------------------|---------|---------|---------|------|----------------------------------|
| | | начальн. | 36 час. | начальн. | 12 час. | 36 час. | 60 час. | | |
| | | | | | | | биол. | хим. | |
| Т-12 | Т-572 | 1290 | 1384 | 0,1 | 106 | 480 | 520 | 560 | 560 |
| Т-999 | Т-572 | 1379 | 1468 | 0,2 | 130 | 390 | 420 | 450 | 450 |
| Т-572 | Т-12 | 1520 | 1504 | 0,8 | 1,0 | 0,9 | 1,2 | — | 0 |
| Т-572 | Т-999 | 1580 | 1600 | 0,2 | 0,4 | 1,0 | 0,9 | — | 0 |
| Исходн. активн. штамм | Т-12 | 1424 | 1431 | 230 * | 220 | 206 | 210 | 200 | 0 |
| Исходн. активн. штамм | Т-572 | 1214 | 1260 | 270 * | 400 | 580 | 640 | 660 | 390 |

* Окситетрациклин, накапливающийся в культуральной жидкости исходного активного штамма после ферментации в течение 48 час.

биотик. Это Х-вещество, по-видимому, содержится и в культуральной жидкости активного штамма, так как мицелий «черного» мутанта Т-572, будучи пересаженным на нее, также синтезировал окситетрациклин, мицелий же «белых» мутантов и в этих условиях антибиотика не образовывал.

Чтобы проследить динамику накопления неизвестного Х-вещества в культуральной жидкости у мутанта Т-12, с одной стороны, и выяснить

Таблица 3

| Возраст мицелия мутанта Т-572, сут. | Продолжительн. выращивания мутанта Т-12 на культуральной жидкости, сут. | | | | | | | |
|--|--|---------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 5 | |
| | ак- тивн., γ/мл | продук- тивн., γ/мг | ак- тивн., γ/мл | продук- тивн., γ/мг | ак- тивн., γ/мл | продук- тивн., γ/мг | ак- тивн., γ/мл | продук- тивн., γ/мг |
| 1 | 130 | 12,4 | 200 | 23,1 | 140 | 23,0 | 125 | 20,2 |
| 2 | 150 | 14,8 | 400 | 34,2 | 572 | 34,5 | 410 | 38,0 |
| 3 | 215 | 17,4 | 415 | 34,6 | 400 | 31,5 | 360 | 31,0 |
| 5 | 65 | 7,9 | 56 | 5,0 | 68 | 3,0 | 61 | 2,7 |

Примечание. Продуктивность вычислялась путем деления максимальной активности (γ/мл) на средний вес мицелия (мг/мл).

способность к синтезу антибиотика у мицелия Т-572 в зависимости от возраста, с другой, проводилась пересадка мицелия «черного» мутанта в возрасте 1, 2, 3 и 5 суток на культуральные жидкости мутанта Т-12, выращивавшегося в течение 1, 2, 3 и 5 суток (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, 1-суточная культуральная жидкость мутанта Т-12 обладает наименьшей способностью стимулировать образование окситетрациклина, поскольку мицелий «черного» мутанта Т-572, независимо от возраста, образует на этой культуральной жидкости небольшое количество антибиотика. Больше всего антибиотика накапливается на культуральной жидкости 3-суточного «белого» мутанта. По-видимому, синтез Х-вещества «белыми» вариантами осуществляется практически в первые двое суток и к третьим суткам образование его достигает максимального значения. Что касается возраста мицелия «черного» мутанта Т-572, то данные табл. 3 свидетельствуют о том, что наибольшей способностью к образованию антибиотика обладает 2- и 3-суточный мицелий, а 1-суточный мицелий обладает меньшей продуктивностью. Однако его меньшая продуктивность при пересадке на культуральную жидкость после роста в ней мутанта Т-12 в течение 2, 3 и 5 суток может быть связана с недостатком питательных веществ в этой культуральной жидкости. 5-суточный мицелий во всех случаях образовывал очень небольшое количество антибиотика.

Итак, образование антибиотика двумя неактивными мутантами *Act. grimosus* наблюдается не только при их совместном росте, но и при пересадке мицелия одного из мутантов на культуральную жидкость другого. По-видимому, в культуральной жидкости этого мутанта содержится какое-то Х-вещество, способствующее образованию окситетрациклина мицелием другого мутанта.

Выяснение природы этого вещества является задачей дальнейших исследований.

Поступило
11 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Алиханян, С. З. Миндлини др., ДАН, 136, № 2 (1961).
² J. McCormick, N. Sjolender, U. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., 79, 4561 (1957).
³ G. B. Selzer, W. W. Wright, Antibiot. and Chemotherapy, 7, № 6, 292 (1957).
⁴ Н. О. Блинов, Антибиотики, № 2 (1960).
⁵ H. L. Bird, C. T. Pugh, Antibiot. and Chemotherapy, 4, № 7, 750 (1954).

Е. Н. КОНДРАТЬЕВА и В. Э. УСПЕНСКАЯ

ОБРАЗОВАНИЕ ВИТАМИНА В₁₂ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 30 VII 1960)

Витамин В₁₂ и его производные образуют различные представители гетеротрофных бактерий. Недавно было установлено также, что хемоавтотрофы *Nitrosomonas* (4) и *Thiobacillus thioaratus* (7) содержат в клетках небольшие количества витамина В₁₂. Представляло интерес выяснить, образуют ли подобные соединения фотосинтезирующие бактерии, тем более, что эти микроорганизмы часто встречаются в загрязненных водоемах и илах, где находят витамин В₁₂. В этих целях было проведено исследование различных видов фотосинтезирующих бактерий; зеленых серобактерий *Chlorobium thiosulfatophilum*, *Chloropseudomonas ethylicum* и пурпурных бактерий *Chromatium minutissimum* и *Rhodopseudomonas palustris*.

Chl. thiosulfatophilum и *Chr. minutissimum* культивировали на среде Ларсена (6), в состав которой входит: NH₄Cl 0,1%, KH₂PO₄ 0,1%, NaCl 0,1%, NaHCO₃ 0,04%, MgCl₂ 0,05%, CaCl₂ 0,01%. Для *Chl. ethylicum* количество MgCl₂ в среде Ларсена увеличивали до 0,5%, а NaCl до 2%, так как эти бактерии были выделены из соленого водоема (6). *R. palustris* выращивали на среде ван Нилы (8), содержащей: (NH₄)₂SO₄ 0,1%, K₂HPO₄ 0,1%, NaCl 0,1%, MgSO₄ 0,05%, NaHCO₃ 0,04%. Все среды готовили на дистиллированной воде, к которой добавляли В и Zn по 100 γ, Mn и Cu по 5 γ, Fe 2 мг и Co в количестве от 50 γ до 5 мг на литр. Кроме того, к средам после их стерилизации добавляли 0,1% одного из следующих соединений: Na₂S · 9H₂O, Na₂S₂O₃, этанола, глюкозы, уксусной, пропионовой, янтарной кислот. Для создания анаэробных условий вместе с тиосульфатом или органическими соединениями вносили также 0,02% Na₂S. На минеральной среде с Na₂S развивались все имевшиеся виды фотосинтезирующих бактерий. Тиосульфат применяли в опытах с *Ch. thiosulfatophilum* и *R. palustris*. На средах с этанолом, глюкозой или уксусной кислотой росли *Chl. ethylicum*. На средах с органическими кислотами выращивали оба вида пурпурных бактерий. Для культивирования бактерий использовали стеклянные флаконы с притертыми пробками, которые после заполнения средой помещали в освещенный термостат на 30°.

Количественное определение витамина В₁₂ проводилось микробиологическим пробирочным методом (3). Тест-организмом являлся штамм *E. coli* 113—3. Для определения качественного состава кобламинов применяли метод биоавтографии (1, 2). Выделение кобламинов производилось из культур бактерий в возрасте 2, 4, 7 и 10 дней.

Проведенные исследования показали, что все указанные выше фотосинтезирующие бактерии образуют соединения, обеспечивающие рост *E. coli* на среде без добавления витамина В₁₂. Эти вещества содержатся только в клетках и не выделяются в среду даже в 10-дневных культурах. Было также отмечено, что при добавлении к среде, на которую высевали *E. coli*, вытяжек из клеток *Chromatium*, рост *E. coli* часто задерживается, и помутнение среды становится заметным через 48 час. Но в среде, на которой

росли *Chromatium*, не оказалось веществ, тормозящих рост *E. coli*. Очевидно, они выделяются из клеток вместе с кобламинами. При росте фотосинтезирующих бактерий на минеральных средах или на средах с одинаковыми органическими соединениями оба вида зеленых бактерий и *Chromatium* образуют несколько больше кобламинов, чем *R. palustris* (см. табл. 1).

Таблица 1

Образование витамина B_{12} фотосинтезирующими бактериями при росте на разных средах (в граммах сухого веса клеток из культуры в возрасте 4 и 7 дней)

| Добавка к среде (0,1 %) | <i>Chl. thiosulfatophilum</i> . | <i>Chl. ethylicum</i> | <i>Chr. minutissimum</i> | <i>R. palustris</i> |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| Na_2S | 9 | 10,5 | 9 | 2,4 |
| $Na_2S_2O_3$ | 8 | 5 | | 2,5 |
| Глюкоза | | 5 | | |
| Этанол | | 3 | | |
| Этанол+ Na_2S | | 2 | | |
| Уксусная к-та | | 3 | 2 | 0,4 |
| Пропионовая к-та | | | 5 | 0,9 |
| Янтарная к-та | | | 5 | 1,3 |

Вместе с тем оказалось, что при росте на минеральных средах с сернистым натрием или тиосульфатом все фотосинтезирующие бактерии образуют в 2—5 раз больше кобламинов, чем на средах с органическими соединениями. Эта закономерность сохраняется в клетках различного возраста. Но при одновременном добавлении к среде сернистого натрия и этанола *Chl. ethylicum* образовывали примерно такое же количество кобламинов, как на среде с одним спиртом. Возможно, это связано с тем, что при наличии сероводорода и спирта зеленые бактерии используют вначале только спирт. Есть основания полагать, что этанол не только служит окисляемым соединением при фотовосстановлении углекислоты, но используется *Chl. ethylicum* как источник углерода⁽⁵⁾. Так как образование витамина B_{12} микроорганизмами лимитируется наличием кобальта, то было проверено, достаточно ли 50 γ /л Со для максимального образования кобламинов фотосинтезирующими бактериями на указанных средах. Оказалось, что увеличение в среде Со от 100 γ до 5 мг/л не стимулирует синтеза кобламинов и не влияет на скорость роста *R. palustris* и *Ch. thiosulfatophilum*. Но рост *Chromatium* и *Chl. ethylicum* при содержании Со 2 мг/л и выше тормозится. Поставленные биоавтограммы показали, что изучаемые фотосинтезирующие бактерии, очевидно, образуют несколько псевдовитаминов B_{12} .

Таким образом, из проведенных исследований видно, что фотосинтезирующие бактерии образуют активные для *E. coli* кобламины в количествах, которые синтезируют многие гетеротрофные микроорганизмы. Из полученных данных, представленных в табл. 1, следует также, что для процессов обмена фотосинтезирующих бактерий на минеральных средах, т. е. при фотоавтотрофном развитии, требуется больше кобламинов, чем на средах с органическими соединениями.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Букин, Л. Я. Арешкина, Л. С. Куцева, Усп. совр. биол., **40**, в. 3 (1955). ² Т. П. Верховцева, Е. И. Сурикова, Вопр. мед. химии, **2**, 6 (1956). ³ Л. С. Куцева, Сборн. Методы опред. витаминов, М., 1955. ⁴ Е. Л. Рубан, ДАН, **120**, № 1 (1958). ⁵ В. Н. Шапошников, Е. Н. Кондратьева и др., ДАН, **129**, № 6 (1959). ⁶ H. Larsen, J. Bacteriol., **64**, № 2 (1952). ⁷ W. Ostrowski, A. Krawczyk, Acta biochim. Polon., **5**, № 4 (1958). ⁸ C. B. von Niel, Bacteriol. Revs, **8** (1944).

В. Д. ГЛЕЗЕР, И. И. ЦУККЕРМАН и Т. М. ЦЫКУНОВА
О ЗАВИСИМОСТИ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ ЗРЕНИЯ
ОТ ЯРКОСТИ

(Представлено академиком В. Н. Чернышевским 28 VII 1960)

Пропускная способность зрения, это предельное количество информации, которое может быть воспринято мозгом через зрительную систему за единицу времени. Ее величина в оптимальных условиях рассматривания имеет порядок нескольких десятков двоичных единиц информации в секунду⁽¹⁾.

Целью этой работы было исследование зависимости пропускной способности зрения от яркости. Изменение яркости осуществлялось с помощью нейтральных фильтров. В остальном методика была та же, что и в работе Сиклаи⁽¹⁾, в которой с помощью телевизионной установки измерялась скорость зрительного восприятия. Испытуемые были хорошо натренированы на опознании 8 простых крупных (порядка 2—4 угловых градусов) предметов с контрастом около 80%, предъявлявшихся в случайном порядке. Пропускная способность измерялась как $C = H/T$ дв. ед./сек., где T — время, необходимое для правильного опознания одного предмета, а $H =$

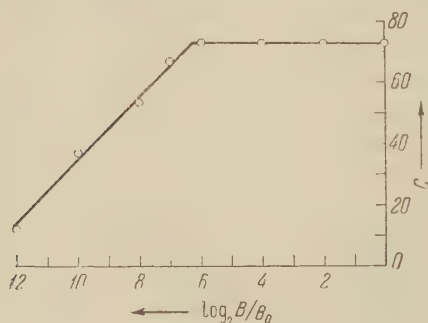


Рис. 1

$= \log_2 B = 3$ дв. ед. — количество полученной при этом информации. На рис. 1 (среднее по 4 испытуемым) показана зависимость C от логарифма отношения яркости B к B_0 — начальной яркости (порядка 100 асб в белом). При малых уровнях яркости пропускная способность растет по линейному закону с возрастанием логарифма яркости, как должна была бы возрастать пропускная способность идеальной системы связи в зависимости от мощности полезного сигнала⁽²⁾. Увеличение яркости вдвое на этом участке приводит к возрастанию пропускной способности приблизительно на 10 дв. ед./сек.

Сопоставляя линейную зависимость C от $\log_2 B$ с линейной зависимостью остроты зрения от $\log B$, можно предположить, что в основе механизма увеличения пропускной способности на этом участке лежит преобразование объема зрительного канала⁽³⁾.

При дальнейшем увеличении яркости в условиях проведения опыта острота зрения уже не ограничивала опознавание предметов и достигалась предельная скорость восприятия.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
26 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. S. Sziklai, Trans. Inst. Radio Engineers, IT-2, № 3, 125 (1956). ² К. Шеннон, Собрн. Теория информации и ее приложения, М., 1959, стр. 82. ³ В. Д. Глезер, И. И. Цуккерман, Биофизика, 4, 55 (1959).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. А. ТИТЛЯНОВА и В. И. ИВАНОВ

**ПОГЛОЩЕНИЕ ЦЕЗИЯ ТРЕМЯ ВИДАМИ ПРЕСНОВОДНЫХ
РАСТЕНИЙ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 8 VIII 1960)

Данные о поглощении и накоплении живыми организмами минеральных веществ из среды имеют большое значение для изучения роли живых компонентов биосферы в геохимических процессах миграции, концентрации и рассеяния химических элементов в земной коре (^{1,2}).

В связи с неустраненной еще опасностью проникновения в биосферу различных радиоизотопов вопрос о поглощении и накоплении живыми организмами химических элементов из среды (особенно из состояния рассеяния) приобретает также важное практическое значение (³).

В литературе имеется большой феноменологический материал по коэффициентам накопления (= кратность накопления = фактор концентрации, т. е. отношение концентрации какого-либо вещества в изучаемом биологическом объекте к концентрации его в среде) различных радиоизотопов разными видами животных, растений и микроорганизмов, особенно гидробионтов (⁴⁻¹⁰). Однако сведения, могущие пролить свет на механизм процесса поглощения и накопления химических элементов живыми организмами (особенно накопления микроконцентраций элементов), довольно ограничены.

В настоящем сообщении приведены данные о поглощении цезия (изотоп цезия Cs^{137} является важным долгоживущим радиоактивным компонентом среди продуктов деления урана) пресноводными растениями: элодеей (*Elodea canadensis* Rich.), ряской (*Lemna minor* L.) и роголистником (*Sagittaria arifolia* L.) из растворов цезия различной концентрации — 10^{-9} до 10^{-3} г-экв/л.

Цезий был взят в виде $CsCl$ с добавлением индикаторных количеств Cs^{137} в наименьшей концентрации Cs^{137} без стабильного носителя. Растворы готовились на озерной воде (рН 8; концентрация основных катионов: Ca 25, Mg 9 и N + K 10 мг/л). В установленные сроки брались и высушивались пробы растений и из них готовились стандартные препараты для измерения радиоактивности (⁶), которое производилось на установке Б-2 с торцевым счетчиком. Общая концентрация цезия в растениях рассчитывалась в грамм-эквивалентах на 1 г сухого веса. Предварительные опыты показали, что концентрация цезия в растениях более или менее стабилизируется на 3—7 день опыта.

На рис. 1 слева (1, 2) приведены данные о поглощении цезия элодеей и ряской из растворов различной концентрации. Приведенные значения являются средними за 2—4 недели опыта. График показывает наличие прямой пропорциональной зависимости между концентрацией цезия в растениях и в растворе.

Результаты второго аналогичного опыта (объекты — роголистник и элодея) представлены на рис. 1 справа (1, 3). Значения концентрации цезия в растениях соответствуют 7 дню опыта. Как и в первом опыте, наблюдается прямая пропорциональность концентрации цезия в растениях его концентрации в растворе.

Подобное соотношение: концентрация элемента в растении/концентрация элемента в растворе = const, т. е. независимость коэффициентов накопления от концентрации в широких пределах, было отмечено Бруновским и Кунашевой для радия ⁽¹¹⁾ и Тимофеевой-Ресовской и Тимофеевым-Ресовским для рутения ⁽⁶⁾.

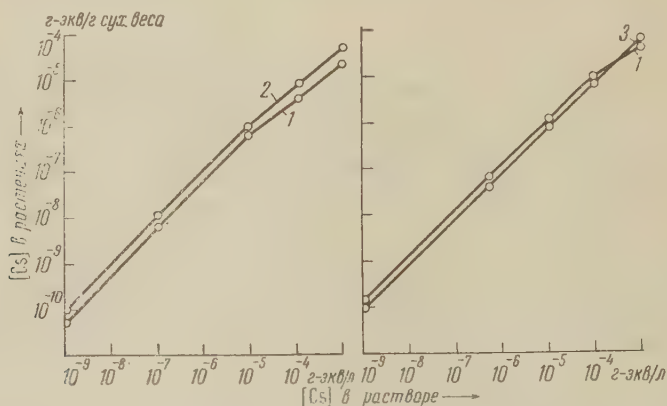


Рис. 1. Поглощение цезия элодеей (1), ряской (2) и роголистником (3) из растворов различной концентрации $\frac{C_p}{C_s}$

Если принять во внимание, что пропорциональность поглощения цезия растениями его концентрации в растворе наблюдается на фоне постоянной суммарной солевой концентрации растворов, можно сделать заключение, что поглощение цезия растениями (во всяком случае в области концентраций 10^{-9} — 10^{-3} г-экв/л) подчиняется закону Генри. Это может служить доводом в пользу сорбционной природы механизма поглощения цезия растениями, что согласуется с развиваемой многими авторами и особенно отчетливо сформулированной Д. А. Сабининым ⁽¹²⁾ сорбционной теорией процесса поглощения растениями минеральных веществ из среды.

Поступило
3 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, Биогеохимические очерки, Изд. АН СССР, 1940.
- ² А. П. Виноградов, Усп. хим., 7 (1938). ³ Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бот. журн., 42, 2 (1957). ⁴ П. С. Строганов, М. М. Телитченко, Бюлл. МОИП, сер. биол., 63, 4 (1958). ⁵ Е. А. Телушкина, Тр. Всесоюз. конф. мед. радиол., М., 1957. ⁶ Е. А. Тимофеева-Ресовская, Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бюлл. МОИП, сер. биол., 63, 5 (1958). ⁷ Е. А. Тимофеева-Ресовская и др., Бюлл. МОИП, сер. биол., 63, 3 (1958). ⁸ Е. А. Тимофеева-Ресовская и др., Бюлл. МОИП, сер. биол., 64, 5 (1959). ⁹ Р. Ф. Фостер, Докл. на Международн. конф. по мирн. исп. атомн. энергии, Женева, 1955. ¹⁰ L. G. Williams, H. D. Swanson, Science, 127 (1958). ¹¹ Б. Н. Бруновский, К. Г. Кунашева, Тр. Биогеохимич. лаб. АН СССР, 3 (1935). ¹² Д. А. Сабинин, Физиологические основы питания растений, Изд. АН СССР, 1955.

ФИТОПАТОЛОГИЯ

В. Е. СОКОЛОВА, О. Н. САВЕЛЬЕВА и Г. А. СОЛОВЬЕВА

О ТОКСИЧНОСТИ КОФЕЙНОЙ И ХИННОЙ КИСЛОТЫ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ГРИБУ *PHYTOPHTHORA INFESTANS*

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 VIII 1960)

Ряд исследователей, занимающихся вопросами устойчивости растений по отношению к патогенным микроорганизмам, и в частности к *Phytophthora infestans*, связывает способность растений противостоять поражению с защитным действием хлорогеновой кислоты (¹⁻⁴). Однако, по нашим данным (⁵), полученным при испытании действия чистого препарата этой кислоты на рост *Ph. infestans* на искусственной среде, хлорогеновая кислота не только не оказывает токсического действия на фитопфтору, но значительно стимулирует рост этого гриба. Следует отметить, что максимальная из испытывавшихся нами концентраций кислоты (2 мг на 1 мл среды) была значительно выше содержания хлорогеновой кислоты в клубнях картофеля, которое обычно не превышает 125 мг-%. Результаты этих опытов хорошо согласуются с более ранними наблюдениями (⁶), показавшими, что при поражении фитопфторой клубней картофеля у устойчивого к этому заболеванию сорта содержание хлорогеновой кислоты в месте поражения, где образуется некроз, значительно ниже, чем у неустойчивого, не образующего некроза. При этом повышенное содержание хлорогеновой кислоты в пораженных фитопфторой тканях клубней неустойчивого сорта отнюдь не препятствует разрастанию мицелия паразита.

Все эти факты позволили предположить, что защитное действие хлорогеновой кислоты, отмеченное рядом исследователей, связано не столько с ее собственной токсичностью, сколько с токсичностью продуктов ее расщепления — кофейной и хинной кислот.

В литературе имеются указания на токсичность кофейной кислоты не только для фитопатогенных микроорганизмов — *Helminthosporium carbonum* и *Fusarium nivale* (^{3,4}), но и для ряда микробов, патогенных для человека. Было показано (⁷), что кофейная кислота задерживает рост бруцелл, а также золотистого стафилококка, дифтерийной палочки, протей х-19 в разведении 1 : 200 000 и туберкулезной палочки в разведении 1 : 3000—1 : 5000. На основании этих данных антибиотические свойства некоторых растений связывают с наличием в них производных кофейной кислоты. Что же касается хинной кислоты, то вопрос о токсичности этого соединения по отношению к фитопатогенным микроорганизмам до настоящего времени оставался открытым.

Было решено испытать токсичность кофейной и хинной кислот для *Ph. infestans*, внося их непосредственно в среду, предназначенную для выращивания гриба, подобно тому как это делалось в опытах с хлорогеновой кислотой.

Нами использовалась следующая методика. Чистый препарат испытуемой кислоты добавлялся в качестве дополнительного компонента в твердую овсяно-агаровую среду, обычно применяемую для культивирования фитопфторы в лабораторных условиях. Для того чтобы предотвратить разрушение при нагревании под давлением, как хинная, так и кофейная кислоты вносились в среду после автоклавирования, в стерильных условиях. Посев куль-

туры производился одновременно в несколько серий пробирок, одна из которых содержала обычную среду и служила контролем, а остальные — ту же среду с добавлением различных количеств хинной или кофейной кислоты. Овсяно-агаровая среда контрольной серии предварительно подкислялась соляной кислотой до pH среды опытных пробирок. Нами испытывались две концентрации хинной кислоты (1 и 2 мг/л) и три концентрации кофейной (0,5; 1 и 2 мг/мл). Часть опытных пробирок, содержащих испытуемую кислоту, не засеивалась фитотфторой и служила контролем на спонтанное окисление внесенной кислоты. В опытах учитывался вес мицелия и определялось содержание испытуемой кислоты в мицелии, снятом с контрольных и опытных пробирок, и во всех вариантах среды, содержащих испытуемую кислоту.

Как показывают данные, приведенные в табл. 1, хинная кислота не только не угнетала роста фитотфторы, но значительно усиливала его. Вес мице-

Таблица 1

Влияние хинной и кофейной кислот на рост мицелия фитотфторы (средние данные)

| Содерж. к-ты в 1 мл среды, мг | Вес мицелия, мг с 1 пробирки | | Прирост (убыль) в весе мицелия со среды с орг. к-той | |
|-------------------------------|------------------------------|------------------|--|---|
| | на обычн. среде | на среде с к-той | мг | % |

Хинная кислота

| | | | | |
|-----|----|-----|-----|--------|
| 1,0 | 60 | 130 | +70 | +116,6 |
| 2,0 | 61 | 90 | +29 | +47,5 |

Кофейная кислота

| | | | | |
|-----|-----|----|-----|-------|
| 0,5 | 80 | 73 | -7 | -8,75 |
| 1,0 | 87 | 63 | -24 | -27,6 |
| 2,0 | 150 | 70 | -80 | -53,3 |

Таблица 2

Расходование хинной и кофейной кислот в различных вариантах среды за период роста гриба *Phytophthora infestans* (средние данные; расчет на 1 пробирку)

| Внесено в среду, мг/мл | Обнаружено при снятии опыта, мг | | Израсходов. за период роста гриба, мг | Аккумуляровано мицелием, γ |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | в среде без засева | в среде, засеян. грибом | | |

Хинная кислота

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| 10/10 | 3,48 | 1,57 | 1,91 | 0,0 |
| 20/10 | 12,4 | 7,52 | 4,88 | 14,8 |

Кофейная кислота

| | | | | |
|-------|------|------|-----|------|
| 5/10 | 5,1 | 4,1 | 1,0 | 29,5 |
| 10/10 | 10,1 | 8,6 | 1,5 | 25,9 |
| 20/10 | 20,2 | 18,1 | 2,1 | 58,6 |

лия, получившего хинную кислоту в концентрации 1 мг/мл, был более чем в два раза больше веса мицелия контроля. Прирост в весе мицелия, выращенного на среде с концентрацией кислоты 2 мг/мл, не столь велик, однако и в этом случае вес мицелия с опытных пробирок был почти в полтора раза больше веса мицелия контроля.

Совершенно иная картина наблюдалась в пробирках, содержащих кофейную кислоту. В этом случае даже самая низкая концентрация кислоты (0,5 мг/мл) задерживала рост мицелия. При концентрации 1 мг/мл токсическое действие кофейной кислоты сказывалось еще сильнее — вес мицелия из опытных пробирок был почти на 30% ниже веса мицелия контроля, а концентрация 2 мг/мл снижала интенсивность роста мицелия более чем на 50%.

Определение содержания кофейной кислоты в спиртовых экстрактах (80% этанол) из различных вариантов среды и мицелия, снятого с опытных пробирок, проводилось на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 290 мμ.

Для определения содержания хинной кислоты использовался метод, основанный на получении окраски при реакции продукта окисления этой кислоты с анилином, с последующим измерением на спектрофотометре СФ-4 при длине волны 510 мμ⁽⁸⁾.

Результаты определений показали (табл. 2), что за период роста гриба содержание хинной кислоты в 1 пробирке в опыте с концентрацией 1 мг/мл уменьшилось в контроле на спонтанное окисление до 3,48 мг, а в опыте — до 1,57 мг. Таким образом, в процессе роста гриба было использовано около

2 мг кислоты. Та же картина наблюдалась и в опыте с концентрацией 2 мг/мл. Однако в этом случае количество израсходованной кислоты было значительно больше (4,88 мг на 1 пробирку). Аналогичные данные были получены и для кофейной кислоты, хотя в этом случае количество использованной кислоты было ниже. Как правило, исчезновение кислоты из среды не сопровождалось накоплением ее в мицелии. Хинная кислота практически отсутствовала в мицелии, а содержание кофейной кислоты в мицелии, снятом с одной пробирки, не превышало 60 γ.

Можно было предположить, что наблюдавшееся исчезновение кофейной и хинной кислот является результатом окислительных превращений, которые несомненно могли иметь место как в среде, так и в мицелии. Для того чтобы выяснить, не сопровождается ли это окисление накоплением каких-либо соединений, отсутствующих в обычной среде и в мицелии, выращенном на ней, спиртовые экстракты (80% этанол) из всех вариантов среды и мицелия были подвергнуты хроматографическому разделению.

Условия хроматографирования были следующими: хроматограмма нисходящая; бумага — ленинградская медленная; растворитель — смесь *n*-бутанол — лед. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ (4 : 1 : 5), органическая фаза. Полученные хроматограммы просматривались под ультрафиолетом, после чего проявлялись *p*-нитроанилином (реактив на фенолкарбоновые кислоты), AgNO_3 и анилингидрофталатом (АГФ).

Хроматограммы из варианта с хинной кислотой, кроме того, разгонялись в смеси изопропанол — $\text{HCON} - \text{H}_2\text{O}$ (100 : 23 : 77), органическая фаза. Эти хроматограммы служили для обнаружения хинной кислоты и проявлялись 0,04% раствором бромкрезола зеленого в 96% этаноле.

В качестве свидетелей в каждом варианте использовалась та кислота, токсическое действие которой испытывалось в данном случае.

После проявления бромкрезолом зеленым обнаружить хинную кислоту ($R_f = 0,07$) удалось только в среде — как в опытных пробирках из-под мицелия, так и в контроле на спонтанное окисление; в мицелии же, выращенном на среде, содержащей хинную кислоту, последняя найдена не была. Пятна, проявившиеся бромкрезолом зеленым на хроматограмме экстракта из мицелия, выращенного на хинной кислоте, располагались выше и ниже уровня хинной кислоты, и как по окраске, так и по величине R_f были совершенно тождественны пятнам, полученным при хроматографировании экстрактов из мицелия с обычной среды. Аналогичная картина была получена на хроматограммах экстрактов из обоих вариантов (среда + хинная кислота из-под мицелия и контроль на спонтанное окисление) при просмотре их под ультрафиолетом и проявлении *p*-нитроанилином, AgNO_3 и АГФ. И в этом случае не удалось обнаружить никаких различий между средой из-под мицелия и контролем на спонтанное окисление.

Различие между мицелием из опытных и контрольных пробирок было обнаружено лишь на хроматограммах, проявленных AgNO_3 и АГФ. В этом случае в экстракте из мицелия, выращенного на хинной кислоте, отсутствовали пятна альдогексоз, располагающиеся между линией старта и пятном с $R_f = 0,13$ и хорошо видимые на хроматограммах экстрактов из мицелия с обычной среды.

При просмотре под ультрафиолетом хроматограмм из опытов с кофейной кислотой последняя была обнаружена как во всех вариантах среды, содержащих эту кислоту, так и в мицелии, получавшем кофейную кислоту. Экстракт из мицелия, кроме того, дал ряд светящихся пятен между линией старта и пятном кофейной кислоты ($R_f = 0,2; 0,29; 0,35; 0,40; 0,46; 0,53; 0,61; 0,71$). Ниже кофейной кислоты было расположено еще одно светящееся пятно ($R_f = 0,87$); такое же пятно было обнаружено и на хроматограмме экстракта из среды с кофейной кислотой из-под мицелия. На хроматограммах экстрактов из мицелия с обычной среды в тех же местах наблюдалось лишь слабое свечение.

Наиболее резкое различие между обычным мицелием и мицелием, получившим кофейную кислоту, обнаружилось при появлении хроматограммы AgNO_3 и АГФ. Экстракт из обычного мицелия дал два хорошо разделившихся пятна ($R_f = 0,04$ и $0,09$), образующих соответственно, коричневую и черно-коричневую окраску с AgNO_3 и светло-коричневую с АГФ. На хроматограммах же экстракта из мицелия, выращенного на кофейной кислоте, после опрыскивания ее AgNO_3 , проявилось огромное темно-коричневое пятно, расположенное между линией старта и пятном с $R_f = 0,20$. Реакция с АГФ свидетельствовала о том, что это пятно является скоплением неразделившихся при однократном разгоне сахаров. Площадь, занимаемая этим пятном, была значительно больше, а окраска его значительно интенсивнее, чем площадь и окраска пятен, обнаруженных в экстракте из мицелия контроля. Поскольку углеводы являются одним из основных субстратов дыхания, такое накопление сахаров в мицелии, выращенном на кофейной кислоте, указывало на возможное нарушение нормального хода процессов дыхания гриба.

Сопоставление данных, полученных в настоящей работе, с данными из аналогичных опытов с хлорогеновой кислотой ⁽⁵⁾ приводят к заключению, что стимулирующее действие последней на рост фитотрофы обусловливается присутствием в ее молекуле хинной кислоты. Защитное же действие против *Ph. infestans* может оказывать только второй компонент хлорогеновой кислоты — кофейная кислота. Не исключена возможность, что защитное действие последней связано с нарушением нормального хода процессов дыхания гриба, которое и влечет за собой торможение роста мицелия. Однако последнее предположение требует экспериментальной проверки, что и является ближайшей задачей наших исследований.

Приносим глубокую благодарность руководителю лаборатории проф. Б. А. Рубину за ценные указания и постоянное внимание к настоящей работе.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
5 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Johnson, L. Schaal, Science, **115**, Н. 2997, 627 (1952). ² N. Ogawara, K. Tamari, J. Kaji, J. Agric. Chem. Soc. Japan, **31**, № 8 (1957). ³ J. Kuc, R. E. Henze, A. J. Ullstrup, F. W. Quackenbush, J. Am. Chem. Soc., **78**, 13, 3123 (1956). ⁴ Valle Eero, Acta Chem. scand., **11**, № 2, 395 (1957). ⁵ В. Е. Соколова, О. Н. Савельева, Г. А. Соловьева, ДАН, **131**, № 4 (1960). ⁶ В. Е. Соколова, О. Н. Савельева, Б. А. Рубин, ДАН, **123**, № 2 (1958). ⁷ P. Ducloux, Bull. Acad. Nat. méd., **141**, № 3—4, 71 (1957).

М. А. АСКЕРОВ

**К АНАЛИЗУ МЕХАНИЗМА ПОВЫШЕНИЯ РЕЗИСТЕНТНОСТИ
ЖИВОТНЫХ К МИКРОБАМ ГАЗОВОЙ ГАНГРЕНЫ
ПРИ ТРАВМАТИЧЕСКОМ ПОВРЕЖДЕНИИ МЫШЦ**

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 10 VIII 1960)

В предыдущих наших исследованиях (1-5) было установлено, что травматическое повреждение мышц создает не только условия для развития газовой гангрены, но и одновременно является фактором, включающим защитно-компенсаторные реакции организма, в результате чего многие животные становятся резистентными к смертельной дозе микробов септического вибриона. Возникла необходимость выяснить, каков механизм развития газовой гангрены и какова роль нервной системы в генезе выявленного феномена. Для этой цели нами были поставлены специальные опыты.

Белым крысам перед травмой икроножной мышцы (путем наложения на нее трех сомкнутых псанов на 2 мин.) была произведена спирт-новокаиновая блокада афферентных приборов указанной мышцы. Инфильтрация, как показали опыты Ф. М. Голуба (6), длительно выключает чувствительные нервные приборы и прерывает афферентную подачу импульсов с соответствующей области.

В этих условиях травматическое повреждение мышц не влекло за собой повышения резистентности. Из 43 животных, которым производилась только соответствующая травма мышцы с последующим заражением минимальной смертельной дозой септического вибриона в мышцы контрлатеральной конечности, выжило 30 и погибло 13. Из 42 животных, которым такое же заражение производилось после травмы, но на фоне спирт-новокаиновой инфильтрации мышцы, выжило только 14, а погибло 28, т. е. смертность была в этой группе такова, как и у контрольных животных, которые заражались минимальной смертельной дозой микробов, а именно: из 42 контрольных животных после заражения выжило 10 и погибло 32. Таким образом удалось выяснить роль нервной системы и ее афферентных приборов в пусковом механизме, обуславливающем включение иммунно-биологической реакции защиты. Предстояло выяснить, какими механизмами реализуются указанные реакции. Для этой цели были поставлены опыты с изучением фагоцитарной способности лейкоцитов крови.

Фагоцитарная способность лейкоцитов крови изучалась по методике В. В. Пучкова и С. М. Титовой (7) до травмы, за 24 часа после нанесения травмы и через 9—10 час. после заражения животных минимальной смертельной дозой септического вибриона.

В результате этих опытов было установлено, что травматическое повреждение мышц влечет за собой значительное повышение фагоцитарной способности лейкоцитов, которая остается на высоком уровне и после заражения животных. При этом большинство крыс оставалось в живых. Заражение интактных животных, наоборот, приводит к снижению фагоцитарной способности лейкоцитов, и большинство животных погибает от газовой гангрены в течение первых суток после их заражения. В наших опытах из 8 опытных животных выжило 7, погибло 1, из 8 контрольных — выжило только 2, погибло 6.

Как видно из рис. 1, травма мышц значительно повысила фагоцитарную способность лейкоцитов крови, и этот эффект не изменялся после заражения животных, в то время как заражение контрольных животных понизило фагоцитарную активность лейкоцитов.

Таким образом, можно прийти к выводу, что травматическое раздражение в наших опытах обусловлено повышением резистентности животных к анаэробной инфекции. Это изменение иммуно-биологической реактивности животных выражалось в увеличении фагоцитарных реакций лейкоцитов

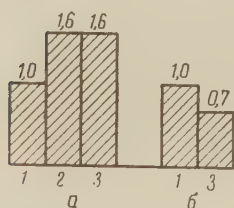


Рис. 1. Влияние травматического повреждения мышц и заражение животных септическим вибрионом на фагоцитарную способность лейкоцитов крови. а — опыт, б — контроль. 1 — норма, 2 — травма, 3 — заражение

крови. Тот факт, что феномен резистентности не возникал на фоне спиртнвокаиновой блокады мышц перед их травмой, говорит о нервной природе пускового механизма иммуно-биологической перестройки организма. Полученные данные согласуются с многочисленными фактами, полученными А. Д. Сперанским⁽⁸⁾ и его сотрудниками⁽⁹⁻¹²⁾.

Одновременно с изучением фагоцитарной способности лейкоцитов крови были подвергнуты гистологическому исследованию те изменения, которые имеют место в тканях в области введения микробов.

Подопытные животные через 3 суток после травматического повреждения икроножной мышцы одной конечности заражались в мышцу контрлатеральной конечности минимальной смертельной дозой септического вибриона. Одновременно заражались и контрольные животные. Через 15—16 час. после заражения животные забивались. Для гистологического ис-

следования взяты икроножные мышцы, куда вводились микробы газовой гангрены. Срезы окрашивали Шарлах-рот на жир по методу Дедди с докраской гематоксилином.

Результаты микроскопического исследования показали, что предварительное травматическое раздражение мышц существенно сказывается на характере воспалительной реакции, возникающей в очаге заражения микробами газовой гангрены, а также на степени деструктивных изменений в нем.

У контрольных животных отмечается резко выраженный отек межмышечной соединительной ткани, фрагментация и гомогенизация мышечных волокон и значительное набухание последних. Местами видны массивные круглоклеточные инфильтраты, состоящие преимущественно из лимфоцитов и незначительного числа полиморфно-ядерных лейкоцитов. Здесь же наблюдается много распадающихся клеток и клеток со сморщенными ядрами. В стенках капилляров кое-где видна незначительная жировая инфильтрация.

У подопытных животных деструктивные изменения и инфильтративно-воспалительные явления в очаге заражения выражены слабее по сравнению с контрольными. В круглоклеточном инфильтрате преобладают полиморфно-ядерные лейкоциты над лимфоцитами. Имеются также многочисленные полибласты и макрофаги. Большое количество нейтрофилов и макрофагов содержит значительное число жировых включений. Кроме того, отмечается выраженная инфильтрация капилляров и мелких сосудов.

Как видно, травматическое раздражение является фактором, существенно влияющим на воспалительную реактивность организма к патогенному агенту. Умеренная воспалительная реакция в этих случаях, характер ее клеточного состава, повышенная активность клеточных элементов при резком снижении альтеративного компонента воспаления указывают на включение защитных механизмов, определяющих в известной мере исход процесса. Особенность течения воспалительной реакции и наблюдающееся повышение фагоцитарной способности лейкоцитов крови после травматического повреждения мышц раскрывают некоторые конкретные черты иммуно-биологической перестройки организма.

Полученные данные важны для изучения патогенеза раневой анаэробной инфекции, где травматическому компоненту принадлежит одно из ведущих мест.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
5 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. А ж и п а, А. Н. А л и е в и др., Тез. и реф. докл. расширенной итоговой научн. сессии Инст. нормальной и патологич. физиологии АМН СССР, М., 1958, стр. 8.
² М. А. А с к е р о в, Изв. АН АзербССР, сер. биол. и с.-х. наук, № 5 (1959). ³ М. А. А с к е р о в, Реф. докл. 5-й конфер. молодых ученых Инст. нормальной и патологич. физиологии АМН СССР, М., 1959, стр. 13. ⁴ О. Я. О стр ы й, М. А. А с к е р о в, Тез. докл. 3-й Всесоюзн. конфер. патофизиологов, М., 1960, стр. 119. ⁵ М. А. А с к е р о в, В кн. Реф. докл. 6-й конфер. молодых ученых Инст. нормальной и патологич. физиологии АМН СССР, М., 1960, стр. 20. ⁶ Ф. М. Г о л у б, Тр. Самаркандск. мед. инст., **15**, 237 (1957). ⁷ Н. В. П у ч к о в, С. М. Т и т о в а, Физиол. журн., СССР, № 6, 756 (1956). ⁸ А. Д. С п е р а н с к и й, Избр. тр., М., 1955, стр. 457. ⁹ О. Я. О стр ы й, Проблемы реактивности в патологии, М., 1954, стр. 27. ¹⁰ О. Я. О стр ы й, Современные вопросы нервизма в физиологии и патологии, М., 1958, стр. 630. ¹¹ О. Я. О стр ы й, З. И. С о б н е в а, А. Н. А л и е в, Современные вопросы нервизма в физиологии и патологии, М., 1958, стр. 724. ¹² Е. А. С к в и р с к а я, Л. Г. С т р у к о в а, Тез. докл. 3-й Всесоюзн. конфер. патофизиологов, М., 1960, стр. 154.

И. А. БАРАННИКОВА

**ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ ГИПОТАЛАМО-ГИПОФИЗАРНОЙ
НЕЙРОСЕКРЕТОРНОЙ СИСТЕМЫ У ЛОСОСЕВЫХ
НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 29 II 1960)

Среди работ, посвященных изучению явления секреции гипоталамических нейронов, особенно большое значение имеют исследования, выполненные с применением экспериментального и эколого-гистофизиологического методов, так как лишь в этом случае возможно понять функциональное значение различных морфологических картин (^{1, 2, 4, 7, 12, 13, 15, 19, 22}).

В настоящем исследовании приводятся результаты сравнительного изучения нейронов Nucleus praepopticus и Nucleus lateralis tuberis у лосося (*Salmo salar* L.) и кеты (*Oncorhynchus keta* (Walbaum)) — представителей двух родов семейства лососевых, весьма далеких по месту обитания, но близких по экологии нереста. Параллельно с изучением нервных клеток вегетативных ядер промежуточного мозга проводилось исследование гипофиза и щитовидной железы тех же особей. Материал был собран на р. Нарове (лосось) и на р. Такоэ на Южном Сахалине (кета) от половозрелых особей в период анадромной миграции, нереста, поката и от молоди в возрасте 4—5 мес., 1—2 года (лосось). Мозг, гипофиз и щитовидная железа 39 лососей и 17 особей кеты фиксировались главным образом в жидкости Буэна, кроме того — по Карнуа и в 96° спирте. Парафиновые срезы окрашивались с применением различных методик, в том числе хромовоквасцовым гематоксилином (модификация Поленова) (⁸) и паральдегид-фуксином по Гомори — Габу (¹⁹) с докраской азокармином. Для выявления полисахаридов использовался метод Мак-Мануса — Хочкисса; для обнаружения в клетках рибонуклеиновой кислоты применялся метод Браше.

Нейроны преоптического и латерального ядра имеют ряд общих черт, характерных для нейросекреторных клеточных элементов (⁹): периферическое расположение грубых глыбок вещества Ниссля, полиморфизм ядер, наличие секреторных включений. Характерной чертой этих ядер является, как и у других костистых (^{4, 5}), их богатая васкуляризация, причем весьма часты картины тесного контакта капилляров с отдельными клетками, что указывает, по-видимому, на интенсивный процесс обмена веществ, связанный с секреторной функцией этих нейронов.

Секреторные включения в клетках преоптического и латерального ядра различны по своей морфологии и по отношению к красителям. В преоптическом ядре секреторные включения представлены так называемыми гомори-положительными гранулами, которые появляются в перинуклеарной зоне цитоплазмы и по мере накопления распространяются по всей цитоплазме и по аксонам. Размеры нейронов от 18 до 90 μ . В аксонах гранулы прослеживаются от тел клеток на всем протяжении преоптико-гипофизарного тракта, вплоть до тяжелой нейрогипофиза в виде характерной формы бусовидных вздутий по ходу аксонов, образующихся вследствие накопления гранул (см. рис. 3). В нервных волокнах корней нейрогипофиза кроме мелких глыбок гомори-положительного вещества наблюдаются крупные тела Герринга (до 35—50 μ), являющиеся, согласно существующим представлениям, гипертрофированными секреторными окончаниями безмякотных нервных

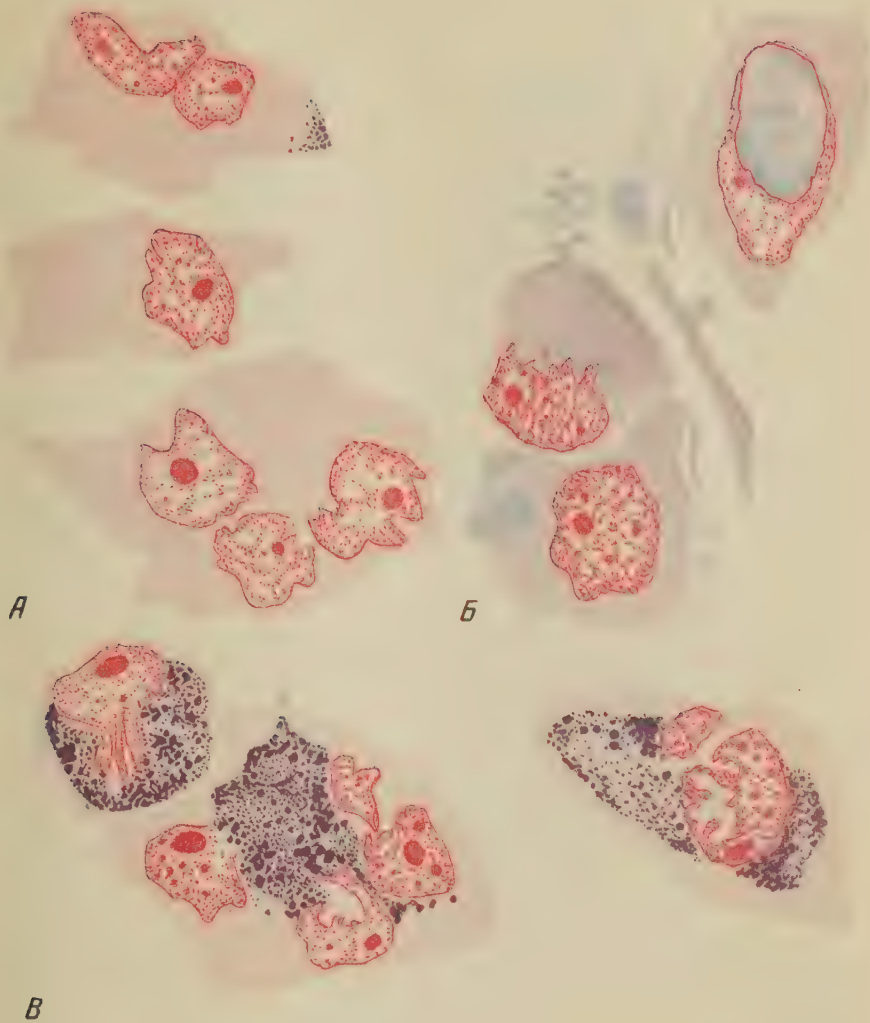


Рис. 1 Группы нервных клеток в преоптическом (А, В) и латеральном (В) ядрах лосося. А — клетки почти полностью лишены секреторных включений; период анадромной миграции. В — выведение слабобазофильного вещества из тел клеток; гомори-положительные гранулы отсутствуют; период анадромной миграции. В — большое число гомори-положительных гранул в цитоплазме; резкая полиморфия ядер; период нереста. Окраска паральдегид-фуксин + азокармин. Об. 90, ок. 7 ×

волокон преоптических нейронов, образующимися в процессе накопления нейросекрета (^{10,11}). Функциональное состояние нейронов преоптического ядра у лосося и кеты в различные моменты жизненного цикла существенно варьирует.

У лосося в период хода (август) нейроны преоптического ядра содержат мало гомори-положительных гранул или полностью лишены секреторных включений. Ядра разнообразной формы, дольчатые, с округленными краями, весьма богаты хроматином (рис. 1А). В корнях нейрогипофиза лежат крупные тела Герринга и мелкие скопления нейросекрета.

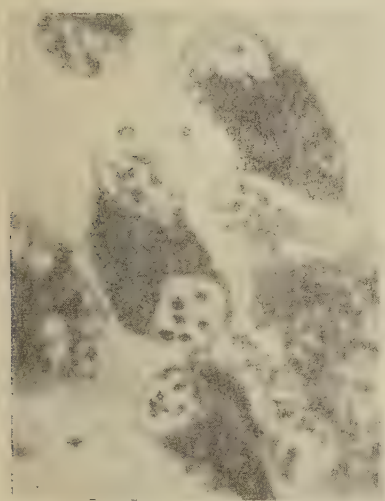


Рис. 2. Группа нервных клеток преоптического ядра кеты в период нереста. Гомори-положительные гранулы распространены по всей цитоплазме. Окраска паральдегид-фуксин + азокармин. Об. 90, ок. 5 ×

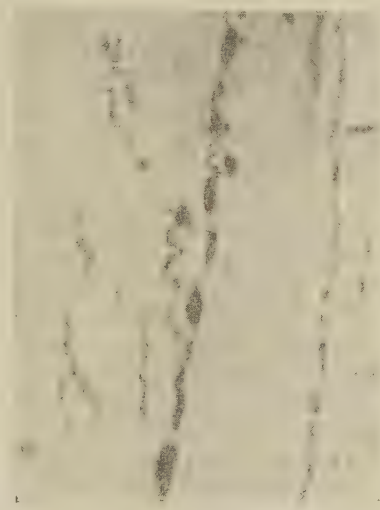


Рис. 3. Нервные волокна с характерными вздутиями, содержащими гомори-положительные гранулы из преоптико-гипофизарного тракта лосося в период катадромной миграции. Окраска паральдегид-фуксин + азокармин. Об. 90, ок. 5 ×

В отличие от этого, в период овуляции и перехода в нерестное состояние нейроны преоптического ядра у лосося и кеты весьма богаты нейросекретом. Гранулы распространены по всей цитоплазме, изредка проникают в аксон. Ядра клеток дольчатые, угловатой формы, с неровными краями, в особенности со стороны, обращенной к центру клетки (рис. 1В и 2). Отдельные клетки, в особенности в преоптическом ядре кеты в период нереста, сильно переизобужены гомори-положительными гранулами и, по-видимому, переживают процесс физиологической дегенерации; ядра этих клеток становятся пикнотическими. Очевидно, в данном случае гибель клетки является выражением процесса, аналогичного голокриновой секреции. Возможность подобного явления описана для нейросекреторных клеток некоторых других костистых рыб (^{5,6}).

Дистальные отделы преоптико-гипофизарной системы у лососевых в период нереста сравнительно бедны нейросекретом; количество гомори-положительных гранул особенно невелико в корнях нейрогипофиза, тесно связанных с железистой паренхимой промежуточной доли; крупные тела Герринга, как правило, отсутствуют.

Следует отметить, что корни нейрогипофиза у изученных видов рыб никогда не бывают лишены нейросекрета, как это описано в работах Арви, Монтена и Габа (^{14,16,17}). Напротив, во всех изученных состояниях у лосося кеты в нервных волокнах нейрогипофиза имеется значительное количество нейросекрета, в особенности в области переходной зоны. Различия в количестве гомори-положительного вещества отмечаются лишь в корнях нейро-

гипофиза, расположенных в области промежуточной доли, и выражаются главным образом в колебаниях количества тел Герринга.

В весенний период у лосося, направляющегося после нереста в море, нейроны весьма богаты нейросекретом. Характерной чертой функционального состояния нервных клеток преоптического ядра у этих рыб является бурное выведение нейросекрета. Большое количество гомори-положительного вещества наблюдается по ходу всего преоптико-гипофизарного тракта (рис. 3), а также в ткани, окружающей тела нейросекреторных клеток. В этот период нам удалось наблюдать картины митоза, по-видимому, малодифференцированных клеточных элементов, расположенных в непосредственной близости к нейронам преоптического ядра, что указывает на возможность образования нейросекреторных клеток преоптического ядра (так же, как и у других костистых) за счет размножения, роста и дифференцировки этих клеток.

Полученные нами данные относительно изменений функционального состояния нервных клеток преоптического ядра у лосося и кеты в основном согласуются с результатами Арви, Фонтена и Габа, изучавших эти явления у лосося из других водоемов (^{14,16,17}). Однако, в отличие от данных этих авторов, описывающих истощение нервных клеток преоптического ядра у лосося, скатывающегося после нереста в море (весна), на нашем материале было показано, что у вальчаков нервные клетки преоптического ядра весьма богаты нейросекретом, причем происходит процесс его выведения. Вероятно, это различие объясняется тем, что мы исследовали лососей в начале периода ската (район нерестилищ), тогда как в указанных работах использовались рыбы, более продвинувшиеся по пути катадромной миграции.

В нейронах латерального ядра секреторные включения представлены скоплениями голубого при окраске азаном вещества. Гомори-положительные гранулы в различные моменты секреторного цикла полностью отсутствуют. Размеры нейронов от 17 до 70 μ ; ядра разнообразной формы.

У ходовых лососей наблюдается выход шаров слабобазофильного секрета из клеток в окружающую ткань (рис. 1Б). У лосося и кеты в период нереста в отдельных клетках обнаруживается базофильный секрет, лежащий, как правило, вблизи ядра; часть клеток лишена секреторных включений. У молоди лосося в возрасте 4—5 мес. или 1—2 года состояние нервных клеток латерального ядра иное. Размеры наиболее крупных клеток 11—13 μ , ядра, как правило, округлой формы, в ряде случаев наблюдается незначительная складчатость; секреторные включения отсутствуют.

Нейросекрет преоптического ядра (гомори-положительные гранулы) и латерального ядра (синее при окраске азаном вещество) не удается выявить при использовании методики Мак-Мануса — Хочкисса, однако цитоплазма нейронов в незначительной степени PAS-положительна. Использование метода Браше в процессе изучения нервных клеток преоптического и латерального ядра позволило установить, что нейроны этих ядер богаты рибонуклеиновой кислотой; замечаются некоторые различия в содержании рибонуклеиновой кислоты в зависимости от функционального состояния нейросекреторных клеток.

Состояние гипофиза и щитовидной железы у лосося и кеты в период нерестной миграции, нереста и пока та также неодинаково. Щитовидная железа у лосося в период миграции отличается бурным выведением коллоида. Высота тиреоидного эпителия составляет 7—10 μ . В период овуляции и перехода в нерестное состояние щитовидная железа лосося и кеты находится в состоянии «покоя», фолликулы предельно наполнены коллоидом, эпителий низкий (2—4 μ), картины выведения отсутствуют. В весенний период, в начале катадромной миграции, для щитовидной железы лосося (так же как и ходовых лососей, входящих в реку) характерны картины выведения секрета.

В гипофизе наиболее четкие изменения наблюдаются в промежуточной его доле с приближением перехода в нерестное состояние; наблюдается образование крупных масс базофильного коллоида, используемого в период

нереста. После окончания размножения значительно сокращается количество базофильных клеток в промежуточной доле.

Приведенное нами исследование показало, что функциональное состояние нервных клеток преоптического и латерального ядра неодинаково на разных этапах жизненного цикла у лососевых, что позволяет предполагать влияние нейросекрета этих ядер на различные функции организма, о чем свидетельствуют также имеющиеся в литературе сведения (^{4, 12, 17, 22}).

Установлены закономерные сходные изменения у атлантического и дальневосточного лососей в явлениях нейросекреции преоптического ядра в период анадромной миграции, нереста и поката, связанные со сменой среды и образа жизни (переход из моря в реку, продвижение к местам нереста, преобразование питания и т. д.). Наблюдающиеся различия в состоянии щитовидной железы и гипофиза, описанные также ранее в литературе для атлантического лосося (^{3, 21}), в известной степени совпадают с охарактеризованными явлениями нейросекреции. Вопрос о причинной зависимости этих совпадающих во времени явлений требует дальнейшего экспериментального анализа.

Лаборатория основ рыбоводства
Главгосрыбвода

Поступило
3 II 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Л. Гербильский, Арх. анат., гистол. и эмбриол., № 2 (1956). ² А. В. Майцев, ДАН, 101, № 2 (1955). ³ А. Г. Конрадт, Тр. Лаб. основ рыбоводства, 1949. ⁴ А. Л. Поленов, ДАН, 73, № 5 (1950). ⁵ Он же, ДАН, 90, 625 (1954). Он же, ДАН, 107, № 1 (1956). ⁷ Он же, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 34, № 2, 72 (1957). Он же, Арх. анат. гистол. и эмбриол., 35, № 4 (1958). ⁹ Он же, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 35, № 6 (1958). ¹⁰ Он же, ДАН, 129, № 6, 1413 (1959). ¹¹ А. Л. Поленов, А. Баранникова, ДАН, 123, № 6 (1958). ¹² L. Arvy, M. Fontaine, J. Galsse, C. R. Soc. Biol., 148, 1759 (1954). ¹³ Idem, C. R. Soc. Biol., 149, 225 (1955). Idem, Trav. 6 Congr. féd. Anat. Paris, 1955. ¹⁵ L. Arvy, M. Gabe, C. R. Ass. Anat., 41, 843 (1954). ¹⁶ L. Arvy, M. Fontaine, M. Gabe, C. R. Ass. Anat., 41, 843 (1954). ¹⁷ Idem, Arch. Anat. Micr. Morph. Exper., 44, № 4 (1955). ¹⁸ Idem, Bull. Soc. Zool. France, 81, 168 (1956). ¹⁹ Idem, C. R. Soc. Biol., 150, 625 (1956). ²⁰ M. Gabe, Bull. Micr. Appl., 3, 153 (1953). ²¹ M. Ollivereau, Ann. Inst. Océanogr., 29 (1954). ²² S. L. Palay, Bingham. oceanogr. Coll., 14, 2, 42 (1953).

М. Ф. ВАСИЛЬЕВ

КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ТИПОМ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ И СОСУДИСТЫМИ РЕФЛЕКСАМИ У ДЕТЕЙ 2—3-ЛЕТНЕГО ВОЗРАСТА

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 1 VIII 1960)

Учение о типах нервной деятельности детей представляет собой во всех отношениях интересную и весьма заманчивую проблему. Задача настоящего исследования заключалась в том, чтобы выявить возможные корреляции между типом и состоянием сосудистых рефлексов и определить качественные особенности их при различных условиях.

Вся работа проведена в течение двух лет, в три периода, с группой детей в 31 человек.

Первый период состоял в том, что вырабатывались положительные и отрицательные условные рефлексы соматической природы. Положительным раздражителем был тон 400 гц, а отрицательным служил тон 800 гц. Безусловным раздражителем (подкреплением) служила оптимальная струя воздуха в глаз с постоянным эффектом в виде мигания век на обоих глазах. Реакции отмечались чернилами на ленте кимографа. Все модификации существующих видов мигательной методики (1, 4-6, 11-14) полны очень крупных недостатков и ошибок, почему и пришлось на основании изучения этих методик сконструировать новый тип записывательного аппарата мигательных реакций — в основном на принципе электронного реле (9).

При помощи этого аппарата вырабатывались мигательные положительные и отрицательные условные рефлексы, а затем общепринятыми приемами (так называемый «малый стандарт») определялся тип нервной системы.

Среди обследованных нами детей оказалось: сангвиников 12; флегматиков 4; холериков 10; меланхоликов 5.

Второй период состоял в том, что у этих же детей систематически изучались безусловные и условные сосудистые рефлексы. Изучение осуществлялось с помощью электронной осциллографической установки (аппарат Д. Д. Вернера; тип ОЧ-2; 1958 г., Ленинград). Этот аппарат состоял из осциллографа с чернильной записью и электронного устройства к нему. Особенность всей установки состояла в том, что включенные реакционно-емкостные фильтры позволяли производить измерения даже и в условиях высокого уровня наводок, не прибегая к экранизации. Далее, во время работы с осциллографом использовались особо устроенные приставки (например, плетизмографический датчик). Питание приборов производилось от сети переменного тока с напряжением в 127 в.

При выработке условных сосудистых рефлексов положительным условным раздражителем было действие звонка, а отрицательным — жужжание зуммера. Подкрепление, т. е. действие безусловного раздражителя, выражалось во влиянии тепла (воды в пробирке, 44°) или холода (лед в пробирке). Конечный эффект выражался в разных степенях понижения или повышения кривой плетизмограммы.

Третий период состоял в том, что в соответствии с данными И. С. Цитовича, Н. А. Архангельской, Н. Ф. Суворова, А. А. Рогова, А. Т.

Пшоники и др. было уделено значительное внимание количественной обработке плетизмограмм. Были учтены: 1) максимальная величина отклонения кривой от фона; 2) латентный период; 3) время от начала реакции до ее максимальной величины; 4) время от максимального отклонения до возвращения кривой к фону; 5) время всей реакции; 6) величина осцилляций; 7) изменение частоты колебаний в момент максимального отклонения кривой от фона.

Из 12 сангвиников только 7 детей дали возможность осуществить полное обследование по всем названным показателям. Фон плетизмограммы у всех 12 человек установился достаточно быстро и был почти одинаков. Очевидно здесь имеет значение то, что Э. Г. Вацуро назвал «ситуационной адаптацией». Можно считать установленным, что в начале дня обследования у ребенка не только происходит угашение влияния со стороны непривычной обстановки, но и постепенно образуется временная связь между этой обстановкой и определенным состоянием сосудодвигательных центров. Поэтому абсолютно необходимо давать исследуемому ребенку указание, например «сиди спокойно» и т.п. Успех работы будет обеспечен, если ребенок выполняет это указание, в противном случае в продолжении большого отрезка времени типичных плетизмограмм получить не удастся. Вообще изучение плетизмограмм у 7 детей-сангвиников показало, что полученные кривые идентичны у всех этих детей как по характеру, так и по всем другим показателям. Для всех кривых была характерна ярко выраженная глубина западения при применении как выработанного условного, так и безусловного холодного раздражителя, короткий латентный период, т. е. время от момента раздражения до начала реакции (0,5 или 1 сек.), укороченное время от максимального отклонения кривой до возвращения ее к фону, и, наконец, значительный размах и величина осцилляции. Все это кратко можно выразить так: сосудистая реакция быстро возникает, быстро протекает и еще быстрее исчезает.

Все особенности кривых плетизмограмм в отношении их к тому или иному типу нервной системы можно видеть на рис. 1.

По сравнению с сангвиниками совершенно обратную картину пришлось наблюдать при анализе плетизмограмм 5 детей-меланхоликов. В этом случае ни одна из кривых не походила ни на последующую, ни на предыдущую кривую. Общий узор плетизмограммы до такой степени был неустойчив и разнообразен, что говорить о какой-либо типизации было совершенно невозможно. Почти все плетизмограммы создавали впечатление чего-то нерегулярного, аритмичного, лишенного даже примитивной последовательности обычных физиологических процессов.

Четверо детей-флегматиков подверглись полному обследованию с целью получения четких плетизмограмм. Здесь удалось получить кривые, достаточно характерные для этой подгруппы детей. Плетизмограммы были регулярны, ритмичны и последовательны. Их общий рисунок очень мало отличался от рисунка кривых, полученных при исследовании детей-сангвиников. Только в деталях и в тех цифровых показателях, которые мы взяли для количе-

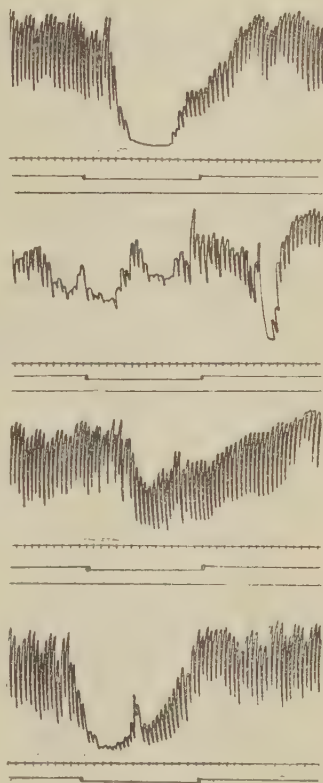


Рис. 1. Характерные плетизмограммы разных типов нервной системы детей (сверху — вниз) — сангвиников, меланхоликов, флегматиков и холериков

ственного анализа, можно было иногда уловить небольшие различия. Здесь реакции на раздражители медленно текут и медленно возвращаются к своему фону.

Из 10 детей-холериков полное обследование могли пройти только 6 человек. Полученные плетизмограммы демонстрируют свою идентичность и тождество. Кроме того, здесь наблюдалась большая величина отклонения кривой от фона, хорошо выраженное и укороченное время от момента раздражения до начала реакции (латентный период). Уменьшено также время от максимального отклонения до возвращения кривой к фону. Характерна также большая скорость ответной реакции на безусловный или условный раздражитель. От кривых получается впечатление очень быстро протекающих реакций, которые не всегда полностью восстанавливаются и чаще всего переходят в разные нерегулярные формы.

В ы в о д ы. 1. Сосудистые рефлексy, подобно секреторным и соматическим, могут служить очень тонким показателем при определении типа нервной системы детей.

2. Между типом нервной системы детей и особенностями изменения получаемой условнорефлекторной плетизмограммы существует постоянная и правильная зависимость.

3. Павловское деление людей по складу нервной системы на четыре типа подтверждается и на детях 2—3-летнего возраста.

4. Детская типология, имеющая большое значение в вопросах педагогики, воспитания, охраны здоровья и пр., нуждается в дальнейшей детальной разработке.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило:
27 VII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Андреев, Физиол. журн. СССР, **23**, 165 (1937). ² Н. А. Архангельская, Опыт изучения регуляции физиол. функций, Сборн. 3, М.—Л., 1954. ³ М. Ф. Васильев, С. А. Евдокимов, Новый прибор для регистрации мигательных движений верхнего века, Л., 1959. ⁴ Э. Г. Вацуро, Дж. Кашкай, Изв. Акад. пед. наук, № 75, 1955. ⁵ М. П. Денисова, Н. Л. Фигурин, Физиол. журн. СССР, **27** (1937); Н. Л. Фигурин, М. П. Денисова, Этапы развития поведения детей в возрасте от рождения до 1 года, М., 1949. ⁶ И. И. Короткин, Физиол. журн. СССР, **35**, 467 (1949). ⁷ А. Т. Пшоник, Докт. диссертация, Л., 1952. ⁸ А. А. Рогов, Условные и безусловные сосуд. рефлексy человека, М.—Л., 1952. ⁹ Н. Ф. Суворов, Диссертация, Л., 1949. ¹⁰ И. С. Цитович, Русск. физиол. журн., **1**, в. 3—4 (1917). ¹¹ Dodge, J. exp. Psychol., **4**, 165 (1921). ¹² Cason, J. exp. Psychol., **5** (1922). ¹³ C. W. Telford, B. O. Anderson, J. exp. Psychol., **15** (1932). ¹⁴ Hilgardt, Psychol. Monograph., **41**, № 1 (1931).

В. И. ГОВАЛЛО

**О СТАБИЛЬНОСТИ ТИПОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
ВЫСШЕЙ НЕРВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ДЕТЕЙ РАННЕГО ВОЗРАСТА**

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 10 VIII 1960)

Вопрос о стабильности основных типологических особенностей высшей нервной деятельности в процессе онтогенетического развития является одним из наиболее спорных и в то же время кардинальных вопросов в проблеме изучения типов нервной системы.

Общеизвестна точка зрения, сформулированная А. Г. Ивановым-Смоленским и разделяемая рядом других исследователей, по которой тип представляется «сплавом» из черт, врожденных и приобретенных в ходе индивидуального развития. Однако это представление, не согласующееся с позднейшими высказываниями И. П. Павлова по этому вопросу, часто не находит своего подтверждения в эксперименте. Опытами В. Д. Быкова⁽¹⁾, проведенными на щенках, показано, что основные типологические свойства корковой динамики остаются в самых своих существенных чертах неизменными на протяжении первых лет жизни. Эти данные подтверждены и в наблюдениях над детьми: А. П. Крючковой и И. М. Островской⁽⁵⁾ — над детьми до 1 года жизни и А. Н. Давыдовой⁽³⁾ — над детьми от 3 до 10 лет.

Отсутствует единое мнение также и в том, что касается определения типологических особенностей с помощью различных методик. В ряде исследований, выполненных, главным образом, под руководством А. Г. Иванова-Смоленского^(6, 8, 10), утверждается, что основные свойства корковой динамики животных выявляются неоднозначно в условиях применения различных безусловнорефлекторных подкреплений. Противоположные результаты были получены Л. А. Преображенской⁽⁷⁾, А. Хильченко⁽⁹⁾, В. А. Евсеевым⁽⁴⁾, А. П. Крючковой и И. М. Островской⁽⁵⁾, Л. Б. Гаккель⁽²⁾ и др. В этих работах, проведенных на животных, на детях, взрослых здоровых и больных людях, убедительно продемонстрировано, что основные черты типа нервной системы проявляются независимо от того, в какой нервной центр адресуется раздражение, а результаты изучения условно-рефлекторной деятельности с помощью различных методик полностью совпали. Понимая тип высшей нервной деятельности как совокупность основных свойств нервной системы, трудно предполагать, что одно и то же животное или человек могут быть отнесены и к сильному и к слабому типу, в зависимости от характера применяемой методики. В таком случае стало бы невозможным установление коррелятивных взаимоотношений между типологическими особенностями и своеобразием других физиологических функций организма, и изучение типов потеряло бы всякий практический смысл.

Настоящее исследование проводилось на здоровых доношенных детях первых двух лет жизни, находившихся на воспитании в Доме ребенка № 3 г. Москвы. В работе были использованы двигательнo-пищевая и оборонительная (мигательная) методики изучения условных рефлексов.

При выработке у детей условных пищевых рефлексов условным раздражителем служил звук электрического звонка средней силы. Изолированное действие раздражителя длилось 5 сек. Дифференцировочным раздражителем являлся прерывистый звонок в течение 10 сек. Показателем наличия

условной положительной реакции был поворот головы испытуемого в ту сторону, откуда поступало пищевое подкрепление (сладкий чай).

При изучении условных оборонительных (мигательных) рефлексов в качестве условного положительного и тормозного сигнала использо-

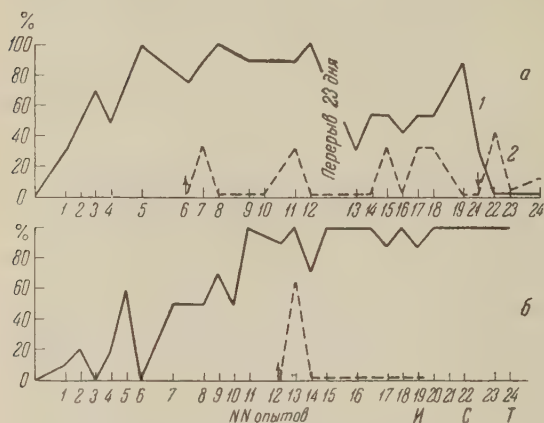


Рис. 1. Ход выработки условного рефлекса, дифференцировки и переделки у ребенка с сильными уравновешенными нервными процессами при пищевом (а) и оборонительном (б) подкреплении. 1 — положительная условная реакция, 2 — реакция на дифференцировочный раздражитель; стрелка вверх — применение дифференцировочного раздражителя, стрелка вниз — переделка сигнального значения раздражителей; С — проба с суточным утомлением, Т — проба с внешним тормозом, И — проба с изменением стереотипа

были использованы данные ежедневного наблюдения за их поведением, общим развитием, динамикой веса, характером сна. На основании данных экспериментального исследования и наблюдения все дети были разделены на 3 группы: дети с сильными и уравновешенными нервными процессами, дети с сильными неуравновешенными корковыми процессами, у которых раздражительный процесс превалировал над тормозным, и дети со слабыми нервными процессами.

В связи с наличием известной возрастной инертности нервных процессов у детей раннего возраста, показатели подвижности при оценке основных типологических особенностей корковой динамики детей нами не учитывались.

В первой части работы у 5 детей в возрасте 6—9 мес. производилось последовательное изучение индивидуальных особенностей корковой динамики с помощью обеих методик. В ходе исследования было выяснено, что в выработке условных пищевых и оборонительных рефлексов у всех детей наблю-

вался зуммер (сплошной и прерывистый). Безусловнорефлекторное подкрепление осуществлялось с помощью струи воздуха, направленной на переносицу ребенка и вызывавшей движения век и зажмуривание. При работе с обеими методиками была принята единая схема: после образования и упрочения условной положительной связи вырабатывалась дифференцировка и проводился ряд специальных проб (пробы с внешним тормозом, угашение без подкрепления, изменение стереотипа, изучение влияния на прочность условной реакции суточного утомления и пищевой возбудимости). Помимо результатов изучения условнорефлекторной деятельности, для суждения об основных типологических особенностях нервной системы детей нами

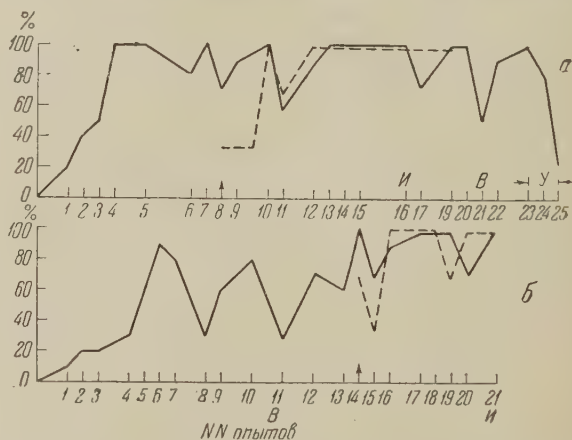


Рис. 2. Ход выработки условного рефлекса и дифференцировки у ребенка с сильными возбудимыми нервными процессами при пищевом (а) и оборонительном (б) подкреплении. У — проба с угашением без подкрепления, В — проба с повышением пищевой возбудимости. Остальные обозначения те же, что на рис. 1

дается ряд отличий. Как правило, появление и упрочение условной оборонительной реакции происходило позже, чем при пищевом подкреплении, дифференцировка условных рефлексов при оборонительном подкреплении

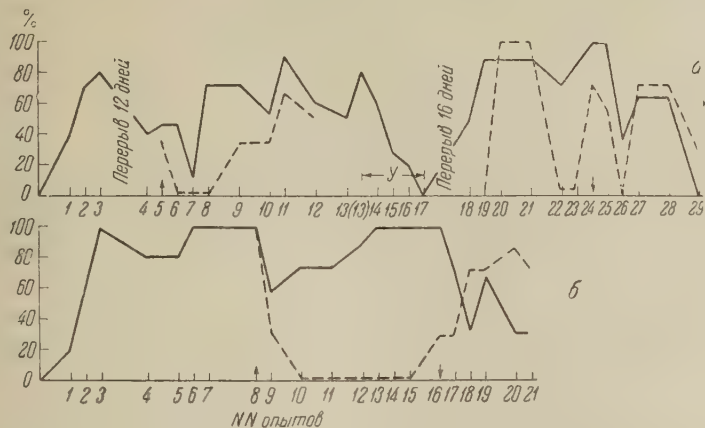


Рис. 3. Ход выработки условного пищевого рефлекса, дифференцировки и переделки у ребенка с сильными уравновешенными нервными процессами в возрасте 6 мес. (а) и 1,5 лет (б). Обозначения те же, что на рис. 1 и 2

также образовывалась несколько позже. Однако результаты изучения индивидуальных особенностей условнорефлекторной деятельности с помощью обеих методик позволили полностью убедиться в том, что основные типологические свойства нервной системы сохраняются неизменными, независимо от характера употребляемой методики. Дети, у которых при изучении условных пищевых рефлексов были выявлены сильные уравновешенные, возбудимые или слабые корковые процессы, сохраняли свою типологическую характеристику и при работе с условными оборонительными рефлексами. Результаты этих исследований приведены на рис. 1 и 2.

Во второй части работы производилось изучение стабильности основных показателей корковой динамики у детей в течение двух первых лет жизни. С этой целью у 5 детей, помимо первичного исследования типологических особенностей высшей нервной деятельности, произведенного в возрасте 6—9 мес., аналогичное изучение было предпринято повторно в полуторагодовом возрасте. В обоих случаях изучение условнорефлекторной деятельности детей производилось с помощью двигательного-пищевой методики. Несмотря на наличие ряда возрастных изменений (более быстрая выработка толкательной условной связи, дифференцировка и переделка раздражителей, большая скорость угашения и восстановления условных рефлексов, ослабление последовательного торможения в более старшем возрасте), основные особенности, присущие корковой динамике каждого ребенка, остались постоянными. Как при первичном, так и при повторном изучении из общего числа наблюдаемых детей у 2 были отмечены сильные нервные процессы с преобладанием возбуждения, у 1 — сильные и уравновешенные про-

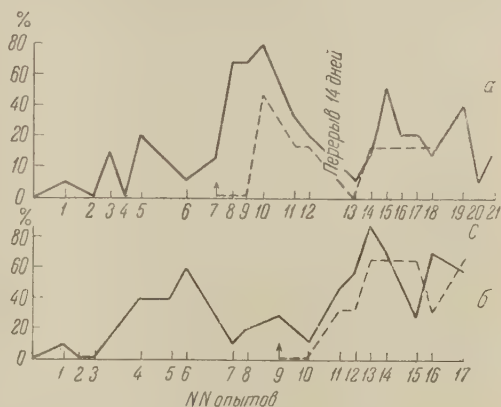


Рис. 4. Ход выработки условного пищевого рефлекса и дифференцировки у ребенка со слабыми нервными процессами в возрасте 6 мес. (а) и 1,5 лет (б). Обозначения те же, что и на рис. 1 и 2

цессы в коре головного мозга, 2 детей были отнесены к слабому типу (рис. 3 и 4).

Помимо изучения условных рефлексов у тех же детей в соответствующие возрастные периоды изучалась двигательная активность во время сна и бодрствования, регистрируемая с помощью актографа. Было выяснено, что различия двигательной активности, наблюдаемые в самом раннем и более старшем возрасте, подобно особенностям высшей нервной деятельности, остаются в существенных чертах неизменными.

Таким образом, наши данные позволяют утверждать, что типологические особенности нервной системы детей как при изучении их с помощью различных физиологических методик, так и при повторении исследований через значительный интервал времени с помощью одной и той же методики, оказываются практически тождественными.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
5 VIII 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Быков, Исследование возрастных и типологических особенностей в. н. д. собак в онтогенезе, Канд. диссертация, М., 1958. ² Л. Б. Гаккель, Физиол. журн. СССР, 37, № 5 (1951). ³ А. Н. Давыдова, в кн. Известия АПН РСФСР, в. 52, М., 1954. ⁴ В. А. Евсеев, Реф. докл. V конф. молод. уч. Инст. норм. и пат. физиол. АМН СССР, М., 1959. ⁵ А. П. Крючкова, И. М. Островская, Журн. высш. нерв. деят., 7, в. 1 (1957). ⁶ И. П. Короткин, в кн. Осн. мех. усл.-рефл. деят. ребенка, М.—Л., 1930. ⁷ Л. А. Преображенская, цит. по 4. ⁸ З. Л. Сенкевич, в кн. Осн. мех. усл.-рефл. деят. ребенка, М.—Л., 1930. ⁹ А. Хильченко, Физиол. журн. АН УССР, 1, № 5 (1955); Физиол. журн. АН УССР, 5, № 4 (1959). ¹⁰ Л. Е. Хозак, в сборн. Эксп. иссл. в. н. д. ребенка, М., 1933.

Л. В. ПАВЛИХИНА

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИЗУЧЕНИИ ПАТОГЕНЕЗА
ВТОРИЧНОГО АМИЛОИДОЗА**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 2 VII 1960)

Относительно путей образования и отложения амилоида в тканях человека в настоящее время не существует единого мнения. Нахождение этого белка в непосредственной близости к эндотелию капилляров по ходу ретикулиновых волокон давало основание некоторым исследователям считать, что он представляет собою продукт инфильтрации и отложения плазменных белков. В пользу этой точки зрения говорила наблюдаемая при амилоидозе гипопроотеинемия сыворотки крови. Однако совсем недавно был получен ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что образование амилоида есть также и активный процесс, связанный с извращением белково-синтетической функции ретикуло-эндотелиальной системы (^{1,2}).

Связь же вторичного амилоидоза с длительно текущей инфекцией, хроническим воспалением, гнойными процессами, а также с продолжительной иммунизацией лошадей, позволило Loeschke (³), а затем Letterer (⁴) высказать иную точку зрения на патогенез амилоидоза, согласно которой амилоид откладывается в тканях по типу реакции антиген — антитело. Об этом также свидетельствует наблюдаемое при амилоидозе увеличение содержания глобулинов сыворотки крови вообще, γ -глобулинов в частности (⁵⁻⁷). Однако имеются указания на то, что амилоид представляет собою не просто продукт накопления преципитата антиген — антитело. Так, Giles и Calkins, вызывая амилоидоз у кроликов казеином, отмечали некоторое несоответствие между титром антител против казеина и содержанием амилоида в органах (⁸). На основании этого авторы пришли к выводу, что в процессе образования амилоида, по-видимому, определенное значение имеют неприципирующие антитела или какие-то иные иммунологические факторы. Такой же точки зрения придерживаются и некоторые другие исследователи (^{9,10}). Таким образом, эта, на наш взгляд, наиболее перспективная точка зрения об иммунном характере образования амилоида не получила до настоящего времени окончательного экспериментального подтверждения.

Нам казалось, что вопрос об участии иммунологических реакций в патогенезе амилоидоза может быть решен лишь прямым путем с использованием специальных иммунологических методов исследования. Настоящая работа явилась попыткой экспериментального исследования вопроса о том, существуют ли в крови больных, страдающих амилоидозом, какие-либо специфические антитела. Для этой цели была применена реакция связывания компонента (РСК), являющаяся одной из наиболее чувствительных серологических реакций.

Для иммунологических исследований была использована сыворотка трупной крови в 9 случаях хронического фиброзно-кавернозного туберкулеза легких, осложненного амилоидозом. Контролем служила кровь здоровых людей, а также сыворотка крови, взятая в случае туберкулеза легких без признаков амилоидоза. Для исследования влияния трупных изменений на течение РСК были поставлены контрольные опыты с трупной кровью, взятой в случае коронарной недостаточности.

В качестве антигена были использованы белковые фракции амилоида выделенные по методу Hass и Schulz (¹¹) из амилоидноизмененных печени и почек, взятых у тех же трупов, у которых брали кровь. Одна из этих фракций — основная амилоидная фракция — осаждалась из щелочных экстрактов тканей уксусной кислотой. Она состояла из двух компонентов, близких по электрофоретической подвижности к α_1 - и γ -глобулинам сыворотки крови и давала PAS-положительную реакцию в области обоих компонентов. Вторая — водорастворимая — фракция осаждалась спиртом и обладала электрофоретической подвижностью, близкой к β -глобулину сыворотки. Мазок ее давал слабую метахромазию с толуидиновой синью. Оба антигена готовили в разведении 1/50; 1/100; 1/300; 1/500; 1/1000; 1/1200; 1/1500.

В связи с тем, что водорастворимая фракция, как выяснилось в дальнейшем, обладала гемолитическим действием во всех разведениях, в опытах была использована только основная, амилоидная фракция.

Таблица 1

Реакция связывания комплемента между амилоидными белками и различными сыворотками крови

| Исследуемая сыворотка | Разведение антигена и сыворотки | Амилоид печени | | | | |
|---|---------------------------------|----------------|-----|-----|------|-----|
| | | I | II | III | IV | V |
| I. Сыворотка крови при амилоидозе | 1/500 | ++ | +++ | +++ | ++++ | +++ |
| | 1/1000 | | | +++ | ++++ | +++ |
| | 1/1200 | | | | | |
| | 1/1500 | | | | | |
| II. Сыворотка крови здоровых людей | 1/500 | — | — | + | — | + |
| | 1/1000 | | | — | — | — |
| | 1/1200 | | | | | |
| | 1/1500 | | | | | |
| III. Сыворотка трупной крови в случае туберкулеза | 1/1200 | | | | | |
| IV. Сыворотка трупной крови в случае коронарной недостаточности | 1/1200 | | | | | |

(продолжение)

| Исследуемая сыворотка | Разведение антигена и сыворотки | Амилоид печени | | | | Амилоид почки | | |
|-----------------------|---------------------------------|----------------|------|------|------|---------------|------|------|
| | | VI | VII | VIII | IX | VII | VIII | IX |
| I. | 1/500 | +++ | | +++ | | +++ | +++ | |
| | 1/1000 | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |
| | 1/1200 | +++ | ++++ | ++++ | ++++ | +++ | +++ | ++++ |
| | 1/1500 | +++ | +++ | | | +++ | | |
| II. | 1/500 | — | | + | | | + | |
| | 1/1000 | — | — | — | — | + | — | — |
| | 1/1200 | + | — | — | — | + | — | — |
| | 1/1500 | — | — | | | — | | |
| III. | 1/1200 | | — | + | — | — | — | — |
| IV. | 1/1200 | | — | — | — | + | — | — |

Примечание. I—IX — номера случаев. ++++ полная задержка гемолиза, +++ задержка со следами гемолиза, ++ частичная задержка с ясно выраженным гемолизом, + ясно выраженный гемолиз со следами нераспавшихся эритроцитов, — полный гемолиз.

Реакцию связывания комплемента ставили обычным путем (по Бордэ и Жангу). Исследуемые сыворотки были инактивированы в водяной бане при 50° в течение 60 мин. и приготовлены в разведении 1/5; 1/500; 1/1000; 1/1200; 1/1500. Гемолитическая система состояла из равных объемов гемолитической сыворотки, разведенной по титру (титр гемолитической сыворотки устанавливали всякий раз при постановке реакции) и 5% смеси бараньих эритроцитов. В качестве комплемента использовали продажную сухую сыворотку молодых свинок. Чтение реакции проводили через 30 мин. после добавления гемолитической системы, а также через 24 часа после постановки реакции. Результаты реакции отмечали по четырехплюсовой системе.

Всего было исследовано девять сывороток крови, поставлено около ста реакций связывания комплемента.

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1 (в таблицу включены максимальные разведения сывороток и антигенов, при которых результаты реакции были выражены еще достаточно четко).

Как видно из представленных данных, исследуемые сыворотки давали весьма четкую положительную реакцию связывания комплемента с полученным нами белковым антигеном. Наоборот, при использовании сывороток крови здоровых людей и сыворотки трупной крови в случае коронарной недостаточности РСК была всегда отрицательной. Эти результаты свидетельствуют о том, что в крови у лиц, страдающих амилоидозом, действительно содержатся какие-то специфические антитела, способные связываться с амилоидными белками, выделенными из органов тех же трупов, у которых была взята кровь. Следует отметить, что наблюдаемая нами задержка РСК обусловлена именно наличием в органах патологических белков, а в крови — соответствующих им антител, а не туберкулезной инфекцией, так как при использовании сыворотки крови, взятой в случае туберкулеза легких, не осложненного амилоидозом, РСК была всегда отрицательной.

Положительная реакция связывания комплемента между белками амилоидноизмененных органов и белками сыворотки крови одного и того же организма дают нам основание считать, что в патогенезе амилоидоза могут играть немаловажную роль аутоагрессивные процессы, когда белки самого организма выступают в роли антигенов. В пользу этого также говорит отмечаемое рядом исследователей сходство химического состава амилоида и некоторых патологических белков, появляющихся в крови при амилоидозе (¹², ¹³). Такое положение дает нам возможность принять каждую из имеющихся в настоящее время точек зрения на патогенез амилоидоза (инфильтрационную, синтетическую и иммунологическую) для объяснения различных стадий этого патологического процесса.

В условиях продолжительной перегрузки организма белком (нагноительные процессы (¹⁴), тканевой распад, искусственное введение белка в организм в эксперименте) происходит блокирование белково-синтетической функции ретикуло-эндотелиальной системы, а в дальнейшем и полное ее извращение. В результате этого клетки РЭС начинают, по-видимому, продуцировать патологические белки необычной для данного организма структуры (аутоантигены). На такую возможность указывают увеличение пиронинофилии плазматических клеток, предшествующее образованию амилоидных отложений (²), появление в клетках РЭС конго-рот-положительных гиалиноподобных образований (¹⁰, ¹⁵). Поступая в кровь, эти патологические белки вызывают появление в ней соответствующих специфических антител (аутоантител). Продукт соединения этих белков разносится током крови по организму и, по-видимому, откладывается в тканях в виде амилоида.

В динамике амилоидоза можно, таким образом, различать две фазы: 1) возникновение аутоантигенов и соответствующих аутоантител; 2) связывание аутоантигена с аутоантителом с образованием специфических комплексов и фиксация последних тканями тех или иных органов.

В ы в о д ы. 1. С помощью реакции связывания комплемента, поставленной с сывороткой лиц, умерших от амилоидоза, и антигеном, выделенным

из амилоидноизмененных органов по методу Hass и Schulz удалось показать наличие в исследуемых сыворотках специфических антител, способных связываться с вышеуказанным антигеном.

2. Представленные данные говорят в пользу участия иммунологических реакций в механизме образования амилоида, протекающих, по-видимому, по типу аутоагрессии.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
24 VI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. A p i t z, Virch. Arch., 306, 631 (1940). ² G. T e i l u m, Докл. на Международн. конгр. по ревматизму, Торонто, 1957. ³ E. L o e s c h k e, Beitr. pathol. Anat., 77, 231 (1927). ⁴ E. L e t t e r e r, Virch. Arch., 293, 34 (1934); J. Pathol. and Bacteriol., 61, 496 (1949). ⁵ S. E k l u d, R. R e i m a n n, Arch. Pathol., 21, 1 (1936). ⁶ Ю. М. К е р н е р, А. А. Ф р е н к м а н, В кн. Пробл. белк. дистр. в патол. и клин., М.—Л., 1935. ⁷ Н. А. К о з е л л о, Белки сыворотки крови и проба с конго-рот в динамике амилоидоза у больных туберкулезом легких, Диссертация, Симферополь, 1958. ⁸ R. J. J. G i l e s, E. C a l k i n s, J. Clin. Invest., 37, 846 (1958). ⁹ Н. B r a u n s t e i n, L. B u e r g e r, Am. J. Pathol., 35, № 4, 791 (1959). ¹⁰ E. C a l k i n s, A. S. C o h e n, D. G i t l i n, Federat. Proc., 17, 431 (1958). ¹¹ G. H a s s, R. L. S c h u l z, Arch. Pathol., 30, 240 (1940). ¹² B. L a r s e n, Acta Rheum. scand., 3, 30 (1957). ¹³ В. М. W a g n e r, Arch. Pathol., 66, № 2, 221 (1955). ¹⁴ Г. Г. К а р а п е т я н, Пробл. туберкулеза, 6, 43 (1959). ¹⁵ A. S. C o h e n, E. C a l k i n s, C. I. L e v e n e, Am. J. Pathol., 35, № 5, 971 (1959).

Член-корреспондент АН СССР Г. Н. СПЕРАНСКИЙ и Ю. М. ПРАТУСЕВИЧ

**ДИНАМИКА РЕАКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГОЛОВНОГО МОЗГА
У ДЕТЕЙ ПРИ БЛОКАДЕ М-ХОЛИНОРЕАКТИВНЫХ СИСТЕМ
ЦЕНТРАЛЬНЫХ СИНАПСОВ МОЗГОВОГО СТВОЛА**

В предыдущих наших работах (¹³⁻¹⁵) было установлено, что улучшение процессов двусторонней синхронизации реактивных потенциалов (преимущественно затылочных областей) непосредственно не зависит от коры и адренергических синапсов мозгового ствола ребенка. Перед нами тогда встал вопрос о механизме этого явления. Упомянутое улучшение двусторонней синхронизации при умственном утомлении, при торможении головного мозга барбитомом, при блокаде адренергических синапсов ретикулярной формации ствола мозга пропразином было нами описано ранее (¹⁴⁻¹⁵). Теперь мы предположили, что исследование М-холиноэргических синапсов ретикулярной формации ствола мозга выявит их роль в механизме реактивных потенциалов головного мозга.

В поисках сильно действующих препаратов, с менее значительным побочным действием, чем препараты фенотиазинового ряда, мы остановились на группе так называемых центральных холинолитиков. Они блокируют передачу нервных импульсов в холиноэргических системах центральных синапсов. Основываясь на данных П. П. Денисенко (⁸), мы избрали из препаратов этой группы дифенилгликолевый эфир диэтиламиноэтанола, получивший в нашей стране официальное название амизил и называемый также диамил, бенактизин, снавитил, амитакон, ИЭМ-22 (описанный впервые эндсом под названием ВИН-5606) (⁸⁻¹¹).

Обладая очень сильным центральным холинолитическим действием на М-холиноэргические синапсы ретикулярной формации (преимущественно область среднего мозга), амизил имеет большую терапевтическую широту, значительно усиливает и продляет действие анальгезирующих и местноанестезирующих веществ, снимает чувство страха, синдром тревожного напряжения и беспокойства.

Указанные свойства амизила обусловили его применение в нашей работе для потенцированной анестезии в отоларингологических операциях у детей 11—15 лет. Инструкция Фармакологического комитета по клиническому применению препарата амизил устанавливает дозы 1—2 мг 3—5 раз в день, по 3—10 мг в течение дня со средней продолжительностью получения препарата 4—6 недель.

Используя электроэнцефалографический анализ реактивных потенциалов мозга в ответ на ритмическую световую стимуляцию, мы определили минимально эффективные дозы амизила per os. Последний давался в таблетках (по 0,0002 г) в дозе от 0,2 мг до 0,6 мг однократно, в зависимости от возраста, веса и индивидуальных особенностей нервной системы ребенка. Эти дозы оказывали следующее действие: а) усиливали и продлевали действие новокаина, б) снимали чувство страха и синдром тревожного напряжения и беспокойства, в) полностью сохраняли сознание, г) предупреждали рвоту при операции, д) вызывали определенные сдвиги ЭЭГ. Доза амизила на 1 кг веса ребенка была от 5 до 10 мкг.

Реактивные потенциалы головного мозга исследовались на 8-канальном электроэнцефалографе фирмы «Альвар» до и спустя 40 мин. после приема амизила. Методика анализа реактивных потенциалов описана нами ранее (¹⁴).

Результаты При наличии эффективного клинического действия блокирующего вещества, примененного в минимальных дозах, было обследовано 30 детей. Из них у 22 детей (73,4%) энергия синхронизированной

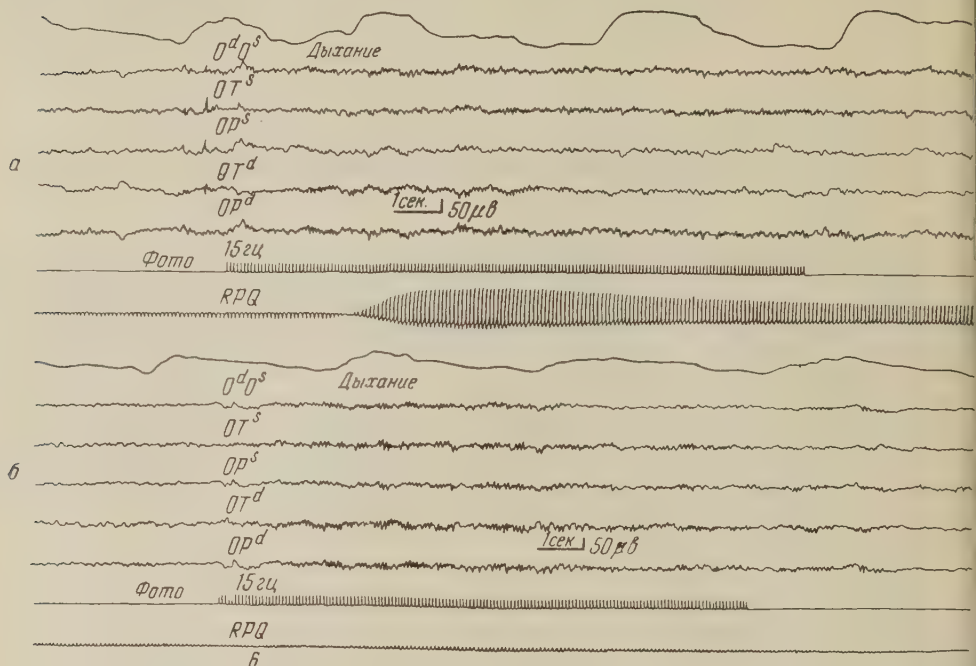


Рис. 1. Исследование реактивных потенциалов Гали С., 14 лет, 23 V 1960 г. а — до амизила, б — через 40 мин. после приема внутрь 0,4 мг амизила

колебаний и коэффициента синхронизации возросли под воздействием амизила, у 7 детей (23,3%) оба эти показателя реактивных потенциалов головного мозга до и после применения амизила существенно не изменились, у 1 ребенка (3,3%) указанные показатели понижались.

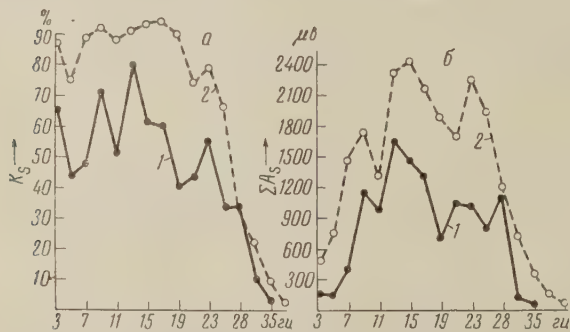


Рис. 2. Исследование Гали С. 23 V 1960 г. до амизила (1) и через 40 мин. после приема внутрь 0,4 мг амизила (2). а — коэффициент синхронизации (K_s) усваиваемых частот, б — общая энергия синхронизированных колебаний (ΣA_s) для каждой частоты

На рис. 1 и 2 приведен конкретный случай воздействия амизила на реактивные потенциалы у Гали С., 14 лет. На рис. 1а видна запись реактивных потенциалов в ответ на стимуляцию ритмическим светом частотой 15 гц до приема амизила, при этом резко выражена ориентировочная кожно-гальваническая реакция (RPQ) в ответ на раздражение прерывистым светом. 0,4 мг амизила внутрь полностью сняли чувство

страха и синдром тревожного напряжения и беспокойства во время операции. На электроэнцефалограмме зарегистрировано улучшение усвоения ритмического света и увеличение амплитуды реактивных потенциалов мозга (рис. 1б). Ориентировочная кожно-гальваническая реакция на ритмический свет (RPQ) угасла, дыхательная кривая стала более плавной. Анестезия новокаином была полной, после новокаина отсутствовал период обостренной чувствительности,

который обычно наступает через 1—2 часа после введения новокаина. Блокада М-холинореактивных систем синапсов ретикулярной формации ствола мозга амизилом, как видно из анализа, представленного графически (рис. 2а

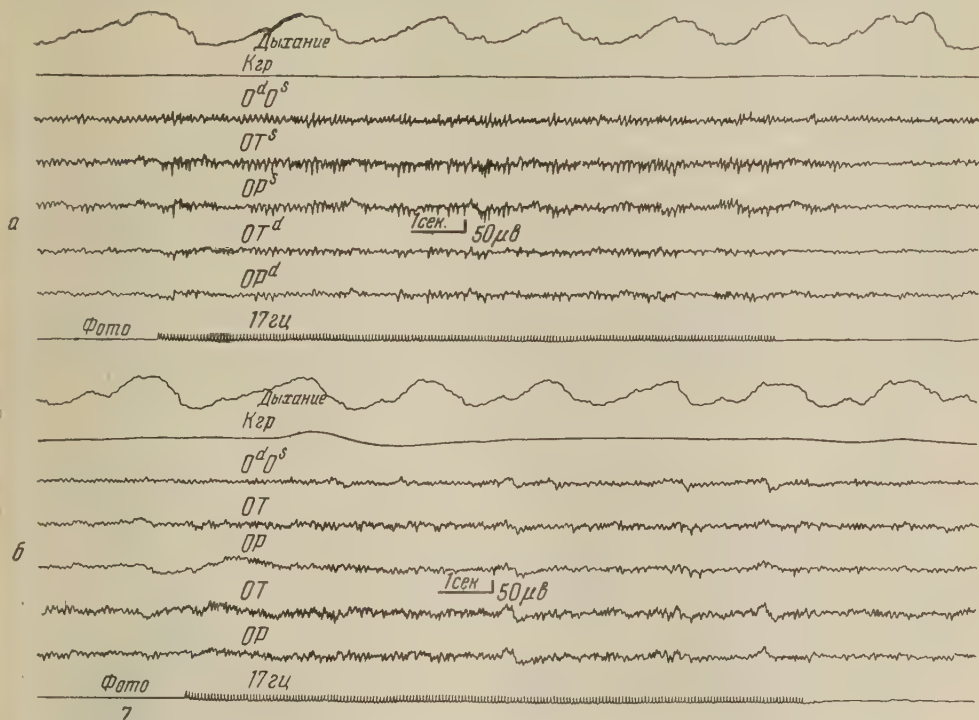


Рис. 3. Исследование реактивных потенциалов Гали Я., 13 лет, 29 VIII 1960 г.
а и б — то же, что на рис. 1

и б), вызвала значительное увеличение коэффициента синхронизации и энергии синхронизированных колебаний по всему спектру частот реактивных потенциалов головного мозга.

На рис. 3 и 4 представлены электроэнцефалограммы и графики с результатом анализа реактивных потенциалов другого конкретного случая, когда у Гали Я., 13 лет, такая же доза амизила (0,4 мг) вызвала незначительное изменение коэффициента синхронизации. Последний уже до введения блокирующего вещества был высоким и достигал в спектре 3—15 гц 100%

(рис. 4а). Зато после приема амизила почти вдвое увеличилась энергия реактивных потенциалов, главным образом в центре спектра усваиваемых частот: с 3000 до 5500 $\mu\text{в}$ (рис. 4б).

Приведенный фактический материал как по величине дозировки блокирующего вещества, так и по электроэнцефалографическим параметрам коэффициента синхронизации и энергии реактивных потенциалов свидетель-

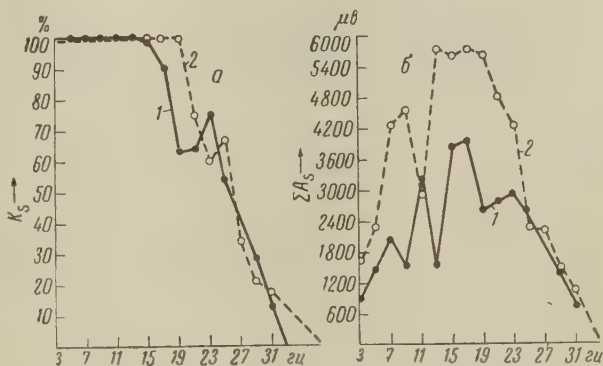


Рис. 4. Исследование Гали Я. 29 VIII 1960 г. до амизила (1) и через 40 мин. после приема внутрь 0,4 мг амизила (2). а и б — то же, что на рис 2

стствует, что блокада М-холинореактивных систем центральных синапсов у детей более эффективна, чем подобная блокада адренореактивных систем мозгового ствола. Увеличение упомянутых параметров при действии пропазина наблюдалось в 62%, а при действии амизила — в 73,4% всех обследованных детей. Уменьшение этих параметров при действии пропазина было у 19%, а при действии амизила — у 3,3% всех обследованных детей. Иными словами, увеличение упомянутых параметров при действии амизила было более значительным, чем при действии пропазина.

Весьма интересные экспериментальные работы на животных о механизме синхронизации в головном мозгу были опубликованы итальянскими авторами (1-5). Они показали в убедительных экспериментах, что в каудальной части ретикулярной формации мозгового ствола на уровне продолговатого мозга имеются структуры, осуществляющие сильные тонические и синхронизирующие воздействия на вышележащие отделы головного мозга. Последние наблюдения на людях (12) показали, что раздражение при нейрохирургических операциях каудального отдела мозгового ствола (продолговатый мозг, дно IV желудочка, нижнебоковые отделы варолиева моста) вызывает двустороннюю синхронизацию ритмики по дистантному типу преимущественно нейронов затылочных и теменных областей.

Наши работы и упомянутые результаты других авторов приводят нас к следующему выводу: нейроплегики (пропазин) и центральные холинолитики (амизил), блокируя адрено- и М-холинореактивные системы верхнего отдела ретикулярной формации мозгового ствола, по-видимому, высвобождают глубокие синхронизирующие воздействия на лежащие выше отделы головного мозга со стороны каудального отдела ретикулярной формации мозгового ствола.

Приносим нашу благодарность Ф. Ф. Малому за предоставленную возможность осуществить в руководимой им клинике настоящую работу.

Поступило
22 X 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Batini, G. Moruzzi et al., Science, 128, 30 (1958). ² С. Batini, G. Moruzzi et al., Arch. ital. Biol., 97, 1 (1959). ³ J. P. Cordeau, M. Mancsia, Arch. ital. Biol., 96, 374 (1958). ⁴ J. P. Cordeau, M. Mancsia, Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol., 11, № 3, 551 (1959). ⁵ F. Magni, G. Moruzzi et al., Arch. ital. Biol., 97, 33 (1959). ⁶ С. П. Воробьев, Избират. действие лекарственных веществ на центр. нерв. сист., Л., 1958, стр. 93. ⁷ С. Н. Голиков, Тез. докл. совещ. по пробл. связи между структурой и действием лекарств. вещ., Тарту, 1956, стр. 27. ⁸ П. П. Денисенко, Вестн. Акад. мед. наук СССР, 2, 20 (1960); Научн. конфер., посвящен. фармакол. и клинич. применению транквилизаторов (с 29 IX по 1 X 1960 г.), тез. докл., Л., 1960, стр. 12. ⁹ С. С. Крылов, Фармакол. и токсикол., 19, 3, 21 (1956); Физиол. журн. СССР, 41, 4, 575 (1955). ¹⁰ A. M. Lands, J. Pharmacol. and Exp. Therap., 102, 4, 219 (1951). ¹¹ С. С. Либерман, Тез. докл. совещ. по пробл. связи между структурой и действием лекарств. вещ., Тарту, 1956, стр. 57. ¹² В. Е. Майорчик, III конфер. по вопросам электрофизиологии нервной системы, тез. докл., Киев, 1960, стр. 251. ¹³ Ю. М. Пратусевич, П. В. Мельничук и др., Педиатрия, № 6, 77 (1960). ¹⁴ Г. Н. Сперанский, Ю. М. Пратусевич, Н. Н. Корж, ДАН, 131, № 6, 1472 (1960). ¹⁵ Г. Н. Сперанский, Ю. М. Пратусевич, ДАН, 136, № 2 (1961).

Академик В. Н. ЧЕРНИГОВСКИЙ, Р. А. ДУРИНЯН и С. М. ЗАРАЙСКАЯ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ К АНАЛИЗУ ВЫЗВАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В последнее время в числе биоэлектрических реакций коры больших полушарий были описаны (¹⁻³) вызванные потенциалы с начальной отрицательной фазой. К. М. Куланда и В. Н. Черниговский (¹) обозначили эту реакцию как раннюю отрицательную (РОР).

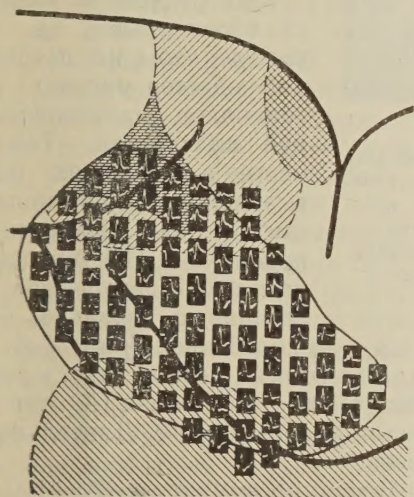


Рис. 1. Топография вызванных потенциалов в области представительства передней конечности в I соматической зоне коры при раздражении pl. brachialis. Заштрихованы сверху вниз области представительства: тазового нерва, задней конечности, чревного нерва, передней конечности и лицевой части головы

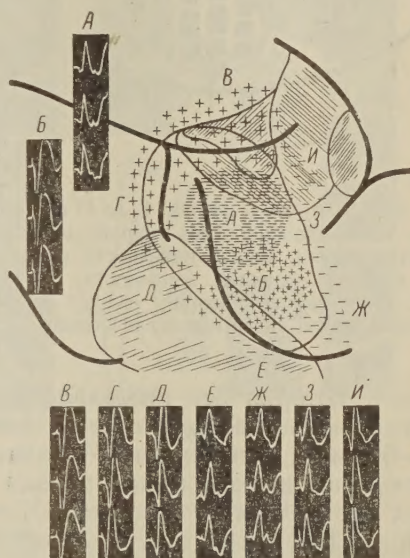


Рис. 2. Топография полярности вызванных потенциалов, той же области, что и на рис. 1. А — ФМА РОР и потенциалы, отводимые в ней; Б — ФМА ПО и потенциалы, отводимые в ней; В — И — потенциалы, отводимые в соответствующих точках, окружающих фокусы

В настоящей работе приводятся некоторые данные по анализу биопотенциалов, вызываемых в коре при стимуляции соматических нервов.

Исследования проводились на кошках, погруженных в легкий хлоралозный наркоз (15—20 мг/кг, внутривенно). В части опытов применялся нембутал-хлоралозный наркоз или чистый нембутал, а также миорелаксанты (дитилин, листенон). Потенциалы отводились униполярно в I и II соматосензорных зонах коры и подавались на вход усилителя с линейной характеристикой в пределах 10—1000 гц.

Стимулировались отдельные ветви контралатерального плечевого сплетения. Исследовался каждый миллиметр представительства передней конечности.

Отводимые потенциалы отличались как по латентному периоду и амплитуде, так и по полярности начального отклонения. На рис. 1—3 показана топография отводимых потенциалов. Из них видно, что в пределах исследуемой зоны корковая поверхность представляет собой как бы мозаику точек, генерирующих ответ с начально-положительным (+) и начально-отрицательным (—) отклонением потенциала.

В некоторых участках зоны (рис. 2) эта мозаика полярности приобретает определенное расположение, и тогда потенциалы являются либо начально (+) — первичный ответ (ПО), либо начально (—) — ранняя отрицательная реакция (РОР). В обоих случаях (рис. 1; 2А, Б; 3)

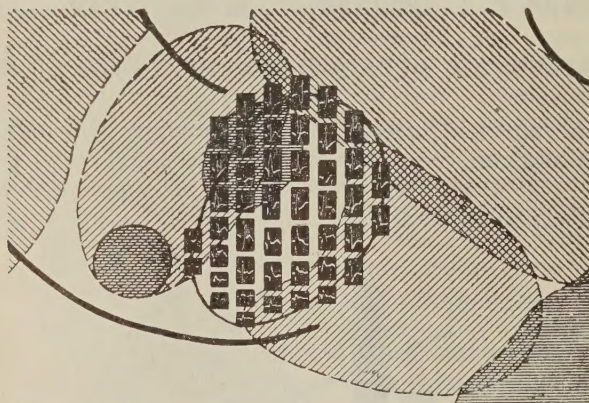


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, во II соматической зоне коры. Заштрихованы слева направо области представительства: слуха, задней конечности, тазового и чревного нервов, передней конечности, лицевой части головы, блуждающего нерва; сверху — представительство лицевой части головы в I соматической зоне

мы имеем дело с фокусом максимальной активности (ФМА). Иногда обнаруживается два ФМА ПО, расположенных эксцентрично на расстоянии нескольких миллиметров; в таких случаях удастся обнаружить и два ФМА РОР (рис. 1).

Эти фокусы не являются абсолютными, в том смысле, что в их пределах наблюдается миграция потенциалов противоположной полярности. Тем не менее в пределах ФМА вызванные потенциалы имеют ряд характерных признаков. ПО представляет собой двухфазное колебание с начально (+)-

волной, которая без интервала сменяется (—)-колебанием (рис. 4 А, б). Нередко наблюдается вторая (+)-волна. Латентный период ответа равен 4,5—6,0 мсек; амплитуда (+)-фазы достигает 500 мВ; (—)-фаза ПО (при поверхностном наркозе бывает близка по амплитуде к (+)-фазе. Длительность обеих фаз находится в пределах 7—10 мсек.

Вторая (+)-фаза ответа весьма вариабильна по амплитуде (20—100 мВ) и длительности (20—50 мсек.).

При глубоком наркозе (рис. 4В) амплитуда фаз снижается, а длительность и латентный период увеличиваются; в этих условиях может сохраниться только (+)-фаза.

По мере удаления от ФМА (рис. 4е) латентный период ответа увеличивается на несколько миллисекунд, амплитуда фаз уменьшается, отрицательная волна имеет большую длительность, а вторичные волны возникают чаще.

Ранняя отрицательная реакция в фокусе (рис. 4б) представляет собой двухфазное колебание с начально (—)-волной, латентный период которой на 1—2 мсек. больше, чем латентный период ПО. Амплитуда ее равна или чаще превосходит амплитуду (+)-фазы ПО, а длительность на несколько (3—5) мсек. больше. Вслед за ней без интервала развивается (+)-волна, амплитуда которой достаточно изменчива, а длительность в 2 раза больше предыдущей волны. Иногда отмечается небольшая вторая (—)-волна. При удалении от ФМА РОР (рис. 4а) амплитуда (—)-фазы уменьшается, а латентный период ответа и длительность фаз увеличиваются.

При перемещении электрода от ФМА РОР к ФМА ПО (рис. 4в, г) (—)-волна РОР постепенно уменьшается, появляется незначительное начально (+)-колебание, которое нарастает ближе к ФМА ПО.

С углублением степени наркоза суживается область регистрации ROP, т. е. уменьшается количество точек коры, генерирующих потенциал с начальной (—)-фазой.

При глубоком наркозе ROP почти перестают возникать (рис. 4г). При стимуляции соматического нерва область возникновения ROP больше, чем при стимуляции висцерального нерва (1), а влияние наркоза менее сказывается на характере этой реакции; ее можно регистрировать и при чистом эмбулатовом наркозе. Большое пространство, занимаемое в коре зоной представительства соматического нерва, по-видимому, обуславливает наличие большего количества точек коры, генерирующих потенциал с начальной (—)-фазой. Эти точки разбросаны по всей зоне и чередуются с точками, генерирующими ПО. Более плотное расположение точек составляет ФМА ПО и ROP. Однако «чистых» участков, т. е. таких, где отводятся потенциалы только одной полярности, почти нет. Например, на рис. 1 видно, что в пределах ФМА ПО отводятся потенциалы начальной (—)-фазой.

Более того, иногда можно наблюдать, что в одной и той же точке (перемещая электрод) отводятся потенциалы как с начальной (+)-, так и с начальной (—)-фазой (рис. 4Б и А). Чаще (+)-ответ сменяется (—)-ответом при увеличении амплитуды раздражающего стимула. При этом, как правило, ROP начинается с небольшого (+)-отклонения (рис. 4Б). Создается впечатление, что в корковые нейроны данной точки сначала приходит разряд, генерирующий (+)-фазу потенциала; внезапное развитие этой фазы прерывается другим разрядом (вероятно, более мощным), и начинается развитие (—)-фазы потенциала. Чем больше начальный (+)-пик, тем больше латентный период ROP, т. е. длительность (+)-пика отодвигает момент развития (—)-фазы.

Можно ли рассматривать ROP как ПО, в котором отсутствует начальная (+)-фаза? На рис. 4Д графически представлены ПО и ROP (параметры взяты из рис. 4В и А), откуда видно, что (—)-фаза ROP (пунктир) наступает на 2 мсек позже, чем (+)-фаза ПО (сплошная линия). В то же время (—)-фаза ПО развивается на 7 мсек позже, чем (—)-фаза ROP. Таким образом, временные соотношения отдельных фаз ПО и ROP отрицают тождественность этих потенциалов.

Промежуток времени в 1—2 мсек, составляющий разницу в латентном периоде ROP по сравнению с латентным периодом ПО, равен обычному времени синаптической задержки. Поэтому можно полагать, что ROP, в отличие от ПО, генерируется не в специфических проекционных нейронах коры, а во ставочных, пройдя одно синаптическое переключение. Не исключена и другая возможность — что разряд, генерирующий ROP, приходит в нейроны коры не по прямым таламо-кортикальным проекциям от специфических клеток вентрального ядра таламуса, а по проекциям, приходящим в те же

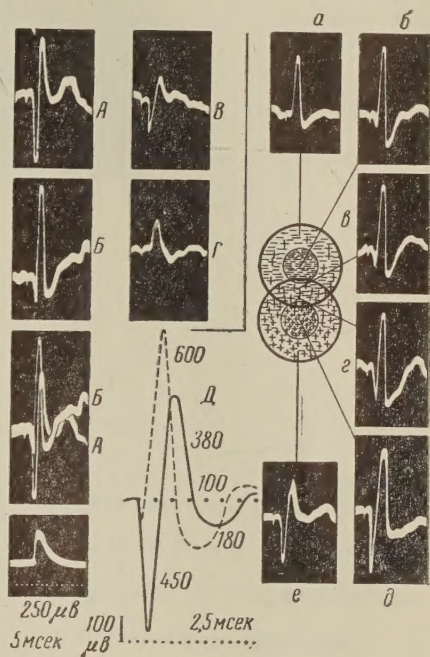


Рис. 4. Характерные потенциалы, отводимые в области представительства передней конечности, в I соматической зоне коры. Слева: А — первичный ответ, Б — ранняя отрицательная реакция, В, Г — то же при глубоком наркозе, Б и А — ROP и ПО в одной точке коры, Д — графическое изображение ПО и ROP (см. текст). Справа: фокусы максимальной активности ROP и ПО и потенциалы (а — е), отводимые в соответствующих точках. Видны отдельные точки противоположной фокусу полярности

точки коры, либо от ретикулярного ядра таламуса, либо от ретикулярных клеток, расположенных между специфическими нейронами заднего вентрального ядра таламуса.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
1 XI 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. М. Кулланда, В. Н. Черниговский, ДАН, 128, № 6, 1313 (1959).
² W. R. Doty, J. Neurophysiol., 21, № 5, 435 (1958). ³ G. Euler, G. F. Ricci, J. Neurophysiol., 21, № 3, 230 (1958).